







## COTTON SOIL RELEASE POLYMERS

**Patent number:** WO9742285  
**Publication date:** 1997-11-13  
**Inventor:** WATSON RANDALL ALAN (US);  
GOSSELINK EUGENE PAUL (US);  
MANOHAR SANJEEV KRISHNADAS (US)  
**Applicant:** PROCTER & GAMBLE (US);; WATSON  
RANDALL ALAN (US);; GOSSELINK  
EUGENE PAUL (US);; MANOHAR  
SANJEEV KRISHNADAS (US)  
**Classification:**  
- international: C11D3/37; C08G73/02  
- eur pean: C08G73/02; C08G73/02A9; C08G73/02L;  
C11D3/00B7; C11D3/37B9; C11D3/37N;  
C11D3/386A; C11D3/386B  
**Application number:** WO1997US06917 19970425  
**Pri rity number(s):** US19960016807P 19960503

**Also published as:**

 EP0917562 (A1)  
 MA24164 (A1)  
 CZ293772 (B6)  
 CA2252859 (C)

**Cited documents:**

 GB2184739  
 EP0233010  
 US4891160  
 WO9532272

**Report a data error here**

**Abstract of WO9742285**

Cotton soil release polymers comprising water soluble and/or dispersible, modified polyamines having functionalized backbone moieties and improved stability toward bleach. Also, laundry detergent compositions comprising these cotton soil release polymers.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-508319

(43) 公表日 平成11年(1999) 7月21日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 G 73/02

C 0 8 G 73/02

C 1 1 D 3/37

C 1 1 D 3/37

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 94 頁)

(21) 出願番号 特願平9-539952  
(86) (22) 出願日 平成9年(1997) 4月25日  
(85) 翻訳文提出日 平成10年(1998) 10月30日  
(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 7 / 0 6 9 1 7  
(87) 国際公開番号 W O 9 7 / 4 2 2 8 5  
(87) 国際公開日 平成9年(1997) 11月13日  
(31) 優先権主張番号 6 0 / 0 1 6 , 8 0 7  
(32) 優先日 1996年5月3日  
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 ザ、プロクター、エンド、ギャンブル、カンパニー  
アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、  
ワン、プロクター、エンド、ギャンブル、  
ブラザ (番地なし)  
(72) 発明者 ランドール、アラン、ワトソン  
アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、  
ベンドリー、アベニュー、14  
(72) 発明者 ユージン、ポール、ゴセリンク  
アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、  
スザンナ、ドライブ、3754  
(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

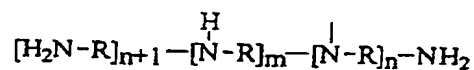
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 綿防汚重合体

(57) 【要約】

官能化主鎖部分を有し、且つ漂白剤に対して改善された安定性を有する、水溶性および/または分散性の変性ポリアミンからなる綿防汚重合体。また、これらの綿防汚重合体を含む洗濯洗剤組成物。

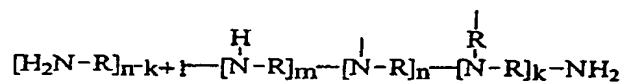
## 【特許請求の範囲】

1. 変性ポリアミン式  $V_{(n+1)} W_m Y_n Z$  を有する式

に対応するポリアミン主鎖、または

変性ポリアミン式

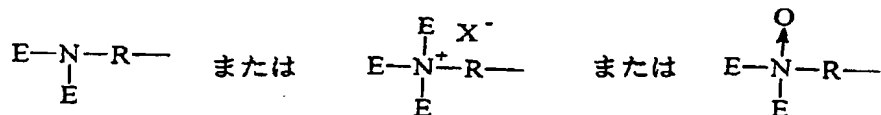
$V_{(n-k+1)} W_m Y_n Y'_k Z$  (式中、 $k$  は  $n$  以下である) を有する式



に対応するポリアミン主鎖 (ただし、変性前の前記ポリアミン主鎖は 200 ドルトンより高い分子量を有する)

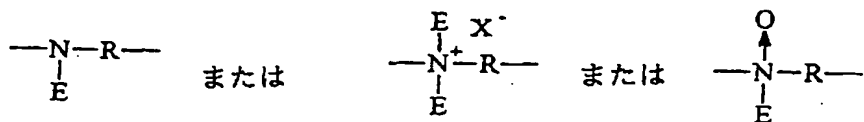
[式中、

(i)  $V$  単位は式



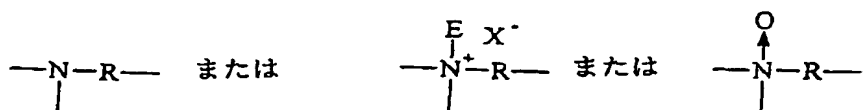
を有する末端単位であり、

(ii)  $W$  単位は式



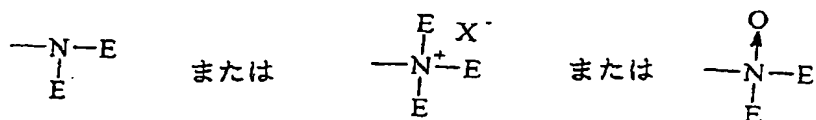
を有する主鎖単位であり、

(iii)  $Y$  単位は式



を有する分枝単位であり、

(iv) Z 単位は式



を有する末端単位であり、

主鎖結合 R 単位は  $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$  アルキレン、 $-(\text{R}^1\text{O})_x\text{R}^3(\text{OR}^1)_x-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^2)\text{CH}_2\text{O})_z(\text{R}^1\text{O})_y\text{R}^1(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OR}^2)\text{CH}_2)_w-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^2)\text{CH}_2-$ 、およびそれらの混合物からなる群から選ばれ；但し R が  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$  アルキレンからなる場合には、R はまた少

なくとも 1 個の  $-(\text{R}^1\text{O})_x\text{R}^3(\text{OR}^1)_x-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^2)\text{CH}_2\text{O})_z(\text{R}^1\text{O})_y\text{R}^1(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OR}^2)\text{CH}_2)_w-$ 、または  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^2)\text{CH}_2-$  単位、好ましくは  $-(\text{R}^1\text{O})_x\text{R}^5(\text{OR}^1)_x-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O})_z(\text{R}^1\text{O})_y\text{R}^1(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2)_w-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^2)\text{CH}_2-$ 、およびそれらの混合物からなり； $\text{R}^1$  は  $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$  アルキレンおよびそれらの混合物、好ましくはエチレンであり； $\text{R}^2$  は水素、 $-(\text{R}^1\text{O})_x\text{B}$ 、およびそれらの混合物、好ましくは水素であり； $\text{R}^3$  は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$  アルキレン、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$  ヒドロキシアルキレン、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{12}$  ジヒドロキシアルキレン、 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{12}$  ジアルキルアリーレン、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NHR}^5\text{NHC}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})(\text{R}^4)_r\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}(\text{R}^1\text{O})_y\text{R}^1\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$  およびそれらの混合物、好ましくは  $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  アルキルおよびそれらの混合物、より好ましくはメチルであり； $\text{R}^4$  は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$  アルキレン、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{12}$  アルケニレン、 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{12}$  アリールアルキレン、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$  アリーレン、およびそれらの混合物、好ましくは  $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$  アルキレン、 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{12}$  アリールアルキレン、およびそれらの混合物、より好ましくはエチレン、ブチレン、およびそれらの混合物であり； $\text{R}^5$  は  $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$  アルキレンまたは  $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$  アリーレンであり、E 単位は  $-(\text{CH}_2)_p\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-(\text{CH}_2)_q\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{CH}$

$(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M})\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-(\text{CH}_2)_p\text{PO}_3\text{M}$ 、 $-(\text{R}^1\text{O})_xB$ 、およびそれらの混合物、からなる群から選ばれ好ましくは $-(\text{R}^1\text{O})_xB$ であり；但しいずれかの窒素のE単位が水素である時には、前記窒素もN-オキシドではなく；Bは水素、 $-(\text{CH}_2)_q\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-(\text{CH}_2)_p\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-(\text{CH}_2)_q\text{CH}(\text{SO}_3\text{M})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-(\text{CH}_2)_q\text{CH}(\text{SO}_2\text{M})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-(\text{CH}_2)_p\text{PO}_3\text{M}$ 、

$-\text{PO}_3\text{M}$ 、およびそれらの混合物、好ましくは水素であり；Mは水素または電荷バランスを満足するのに十分な量の水溶性陽イオンであり；Xは水溶性陰イオンであり；kは0～20の値を有し；mは4～400の値を有し；nは0～200の値を有し；pは1～6の値を有し、qは0～6の値を有し；rは0または1の値を有し；wは0または1の値を有し；xは1～100の値を有し；yは0～100の値を有し；zは0または1の値を有する]

を含んでなることを特徴とする、水溶性または分散性の変性ポリアミン化合物。

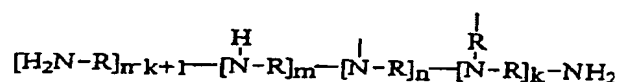
2. (a) 変性ポリアミン式  $V_{(n+1)}W_mY_nZ$  を有する式



に対応するポリアミン主鎖、または

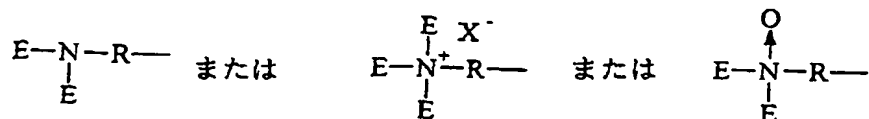
変性ポリアミン式

$V_{(n-k+1)}W_mY_nY'_kZ$  (式中、kはn以下である) を有する式



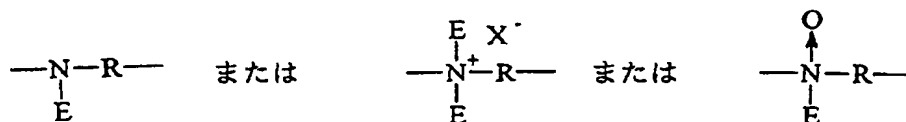
に対応するポリアミン主鎖 (ただし、変性前の前記ポリアミン主鎖は200ドルトンより高い分子量を有する) [式中、

(i) V単位は式



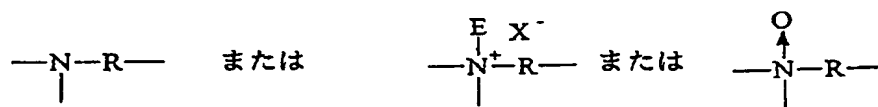
を有する末端単位であり、

(ii) W単位は式



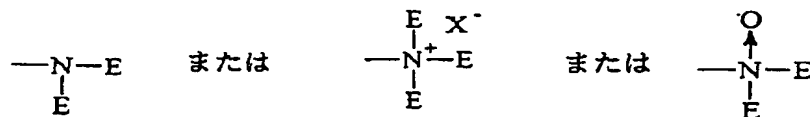
を有する主鎖単位であり、

(iii) Y単位は式



を有する分枝単位であり、

(iv) Z単位は式



を有する末端単位であり、

主鎖結合R単位はC<sub>2</sub>～C<sub>12</sub>アルキレン、 $-(R^1O)_xR^3(OR^1)_x-$ 、 $-CH_2CH(OR^2)CH_2O)_z(R^1O)_yR^1(OCH_2CH(OR^2)CH_2)_w-$ 、 $-CH_2CH(OR^2)CH_2-$ 、およびそれらの混合物からな

る群から選ばれ；但しRがC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキレンからなる場合には、Rはまた少なくとも1個の $-(R^1O)_xR^3(OR^1)_x-$ 、 $-CH_2CH(OR^2)CH_2O)_z(R^1O)_yR^1(OCH_2CH(OR^2)CH_2)_w-$ 、または $-CH_2CH(OR^2)CH_2-$ 単位、好ましくは $-(R^1O)_xR^3(OR^1)-$ 、 $-(CH_2CH(OH)CH_2O)_z(R^1O)_yR^1(OCH_2CH(OH)CH_2)_w-$ 、 $-CH_2CH(OR^2)CH_2-$ 、およびそれらの混合物からなり；R<sup>1</sup>はC<sub>2</sub>～C<sub>6</sub>アルキレンおよびそれらの混合物、好ましくはエチレンであり；R<sup>2</sup>は水素、 $-(R^1O)_xB$

、およびそれらの混合物、好ましくは水素であり； $R^3$ は $C_1 \sim C_{12}$ アルキレン、 $C_3 \sim C_{12}$ ヒドロキシアルキレン、 $C_4 \sim C_{12}$ ジヒドロキシアルキレン、 $C_8 \sim C_{12}$ ジアルキルアリーレン、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)NHR^5NHC(O)-$ 、 $-C(O)(R^4)_rC(O)-$ 、 $-CH_2CH(OH)CH_2O(R^1O)_yR^1OCH_2CH(OH)CH_2-$ およびそれらの混合物、好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキルおよびそれらの混合物、より好ましくはメチルであり； $R^4$ は $C_1 \sim C_{12}$ アルキレン、 $C_4 \sim C_{12}$ アルケニレン、 $C_8 \sim C_{12}$ アリールアルキレン、 $C_6 \sim C_{10}$ アリーレン、およびそれらの混合物、好ましくは $C_2 \sim C_{12}$ アルキレン、 $C_8 \sim C_{12}$ アリールアルキレン、およびそれらの混合物、より好ましくはエチレン、ブチレン、およびそれらの混合物であり； $R^5$ は $C_2 \sim C_{12}$ アルキレンまたは $C_6 \sim C_{12}$ アリーレンであり、E単位は $-(CH_2)_pCO_2M$ 、 $-(CH_2)_qSO_3M$ 、 $-CH(CH_2CO_2M)CO_2M$ 、 $-(CH_2)_pPO_3M$ 、 $-(R^1O)_xB$ 、およびそれらの混合物、からなる群から選ばれ好ましくは $-(R^1O)_xB$ であり；Bは水素、 $-(CH_2)_qSO_3M$ 、 $-(CH_2)_pCO_2M$ 、 $-(CH_2)_qCH(SO_3M)CH_2SO_3M$ 、 $-(CH_2)_qCH(SO_2M)CH_2SO_3M$ 、 $-(CH_2)_pPO_3M$ 、

$-PO_3M$ 、およびそれらの混合物、好ましくは水素であり；Mは水素または電荷バランスを満足するのに十分な量の水溶性陽イオンであり；Xは水溶性陰イオンであり；kは0～20の値を有し；mは4～約400の値を有し；nは0～200の値を有し；pは1～6の値を有し、qは0～6の値を有し；rは0または1の値を有し；wは0または1の値を有し；xは1～100の値を有し；yは0～100の値を有し；zは0または1の値を有する]

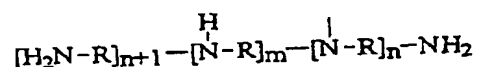
を含む、水溶性または分散性の漂白剤安定性変性ポリアミン綿防汚剤、少なくとも 0.001重量%、および

(b) 残部は担体および補助物質であり、(ただし、該補助物質はビルダー、光学増白剤、漂白剤、漂白増進剤、漂白活性化剤、防汚重合体、染料移動剤、分散剤、酵素、抑泡剤、染料、香料、着色剤、充填剤塩、ハイドロトロップ、およびそれらの混合物からなる群から選ばれる)

を含んでなる、洗濯組成物。

3. (a) 陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、双性界面活性剤、両性界面活性剤、およびそれらの混合物からなる群から選ばれる洗剤界面活性剤、少なくとも 0.01 ~ 95 重量%、

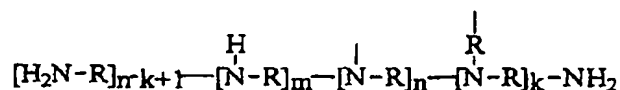
(b) 変性ポリアミン式  $V_{(n+1)} W_m Y_n Z$  を有する式



に対応するポリアミン主鎖、または

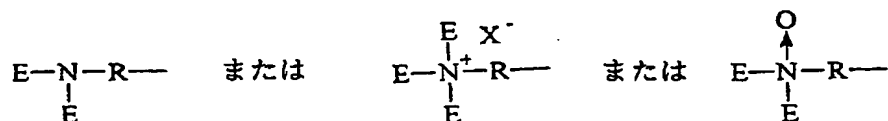
変性ポリアミン式

$V_{(n-k+1)} W_m Y_n Y'_k Z$  (式中、 $k$  は  $n$  以下である) を有する式



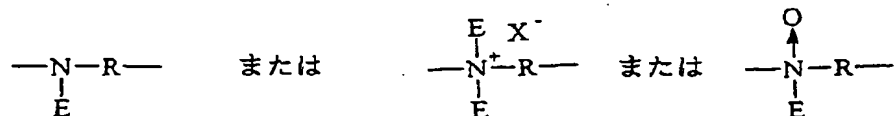
に対応するポリアミン主鎖 (ただし、変性前の前記ポリアミン主鎖は 200 ドルトンより高い分子量を有する) (式中、

(i)  $V$  単位は式



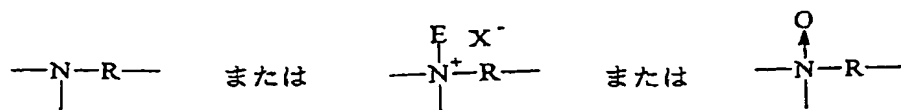
を有する末端単位であり、

(ii)  $W$  単位は式



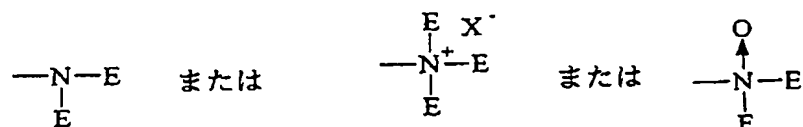
を有する主鎖単位であり、

(iii)  $Y$  単位は式



を有する分枝単位であり、

(iv) Z 単位は式



を有する末端単位であり、

主鎖結合 R 単位は  $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$  アルキレン、 $-(\text{R}^1\text{O})_x \text{R}^3 (\text{OR}^1)_x -$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^2)\text{CH}_2\text{O})_z (\text{R}^1\text{O})_y \text{R}^1 (\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OR}^2)\text{CH}_2)_w -$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^2)\text{CH}_2 -$ 、およびそれらの混合物からなる群から選ばれ；但し R が  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$  アルキレンからなる時には、R はまた少なくとも 1 個の  $-(\text{R}^1\text{O})_x \text{R}^3 (\text{OR}^1)_x -$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^2)\text{CH}_2\text{O})_z (\text{R}^1\text{O})_y \text{R}^1 (\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OR}^2)\text{CH}_2)_w -$ 、または  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^2)\text{CH}_2 -$  単位、好ましくは  $-(\text{R}^1\text{O})_x \text{R}^5 (\text{OR}^1)_x -$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O})_z (\text{R}^1\text{O})_y \text{R}^1 (\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2)_w -$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^2)\text{CH}_2 -$ 、およびそれらの混合物からなり； $\text{R}^1$  は  $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$  アルキレンおよびそれらの混合物、好ましくはエチレンであり； $\text{R}^2$  は水素、 $-(\text{R}^1\text{O})_x \text{B}$ 、およびそれらの混合物、好ましくは水素であり； $\text{R}^3$  は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$  アルキレン、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$  ヒドロキシアルキレン、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{12}$  ジヒドロキシアルキレン、 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{12}$  ジアルキルアリーレン、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NHR}^5\text{NHC}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})(\text{R}^4)_r \text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}(\text{R}^1\text{O})_y \text{R}^1 \text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2 -$  およびそれらの混合物、好ましくは  $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  アルキルおよびそれらの混合物、より好ましくはメチルであり； $\text{R}^4$  は  $\text{C}_1$

$\sim \text{C}_{12}$  アルキレン、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{12}$  アルケニレン、 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{12}$  アリールアルキレン、 $\text{C}$

6～C<sub>10</sub>アリーレン、およびそれらの混合物、好ましくはC<sub>2</sub>～C<sub>12</sub>アルキレン、C<sub>8</sub>～C<sub>12</sub>アリールアルキレン、およびそれらの混合物、より好ましくはエチレン、ブチレン、およびそれらの混合物であり；R<sup>5</sup>はC<sub>2</sub>～C<sub>12</sub>アルキレンまたはC<sub>6</sub>～C<sub>12</sub>アリーレンであり、E単位は－(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>CO<sub>2</sub>M、－(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>SO<sub>3</sub>M、－CH(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M)CO<sub>2</sub>M、－(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>PO<sub>3</sub>M、－(R<sup>1</sup>O)<sub>x</sub>B、およびそれらの混合物、からなる群から選ばれ好ましくは－(R<sup>1</sup>O)<sub>x</sub>Bであり；Bは水素、－(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>SO<sub>3</sub>M、－(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>CO<sub>2</sub>M、－(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>CH(SO<sub>3</sub>M)CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M、－(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>CH(SO<sub>2</sub>M)CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M、－(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>PO<sub>3</sub>M、－PO<sub>3</sub>M、およびそれらの混合物、好ましくは水素であり；Mは水素または電荷バランスを満足するのに十分な量の水溶性陽イオンであり；Xは水溶性陰イオンであり；kは0～20の値を有し；mは4～400の値を有し；nは0～200の値を有し；pは1～6の値を有し、qは0～6の値を有し；rは0または1の値を有し；wは0または1の値を有し；xは1～100の値を有し；yは0～100の値を有し；zは0または1の値を有する]

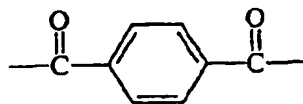
を含む水溶性または分散性の漂白剤安定性変性ポリアミン綿防汚剤0.01～10重量%、

(c) ビルダー、光学増白剤、漂白剤、防汚重合体、漂白増進剤、漂白活性化剤、染料移動剤、分散剤、プロテアーゼ酵素、リパーゼ酵素、セルラーゼ酵素、オキシダーゼ酵素、アミラーゼ酵素、抑泡剤、染料、香料、着色剤、充填剤塩、ハイドロトロップ、およびそれらの混合物からなる群から選ばれる補助成分0.01～95%、および

(d) 残部、担体

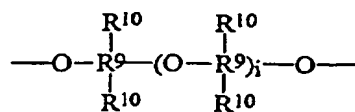
を含んでなる、洗濯洗剤組成物。

4. (a) (i) 式



を有する少なくとも1個の部分、

(ii) 式



(式中、 $\text{R}^9$ は $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ 線状アルキレン、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_6$ 分枝アルキレン、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_7$ 環状アルキレン、およびそれらの混合物であり； $\text{R}^{10}$ は独立に水素または $\text{---L---SO}_3\text{---M}^+$ から選ばれ； $\text{L}$ はアルキレン、オキシアルキレン、アルキレンオキシアルキレン、アリーレン、オキシアアリーレン、アルキレンオキシアアリーレン、ポリ（オキシアルキレン）、オキシアルキレンオキシアアリーレン、ポリ（オキシアルキレン）オキシアアリーレン、アルキレンポリ（オキシアルキレン）、およびそれらの混合物からなる群から選ばれる側鎖部分であり； $\text{M}$ は水素または塩形成陽イオンであり； $i$ は0または1の値を有する）

を有する少なくとも1個の部分、

(iii) 少なくとも1個の三官能エステル生成分枝部分、

(iv) 少なくとも1個の1, 2-オキシアルキレンオキシ部分

を含む主鎖、および

(b) (i) 式  $(\text{MO}_3\text{S})(\text{CH}_2)_m(\text{R}^{11}\text{O})_n\text{---}$  (式中、 $\text{M}$ は塩形成陽イオンであり、 $\text{R}^{11}$ はエチレン、プロピレンおよびそれらの混合物であり、 $m$ は0または1であり、 $n$ は1~20である) のエトキシ化もしくはプロポキシ化ヒドロキシエタンスルホネートまたはエトキシ化もしくはプロポキシ化ヒドロキシプロパンスルホネート単位、

(ii) 式  $\text{---(O)C(C}_6\text{H}_4\text{)SO}_3\text{---M}^+$  (式中、 $\text{M}$ は塩形成陽イオンである) のスルホアロイル単位、

(iii) 式  $\text{R}^{12}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_k\text{---}$  (式中、 $\text{R}^{12}$ は1~4個の炭素原子を有し、 $k$ は3~100である) の変性ポリ（オキシエチレン）オキシモノアルキルエーテル単位、および

(iv) 式  $\text{MO}_3\text{S(C}_6\text{H}_4\text{)(OR}^{13}\text{)}_n\text{O---}$  (式中、 $n$ は1~20であり、 $\text{M}$ は塩形成陽イオンであり、 $\text{R}^{13}$ はエチレン、プロピレン、およびそれら

の混合物である)のエトキシ化またはプロポキシ化フェノールスルホネート末端  
キャップ化単位

を含む1個以上のキャップ化単位

を含む非綿防汚重合体を更に含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の組成物  
。

5. 予備生成された実質上線状エステルオリゴマーのスルホン化生成物を含むスルホン化オリゴマーエステル組成物〔ただし、前記線状エステルオリゴマーは1モル当たり

(a) 2モルの末端単位(ただし、該末端単位約1モル～約2モルは、アリルアルコールおよびメタリルアルコールからなる群から選ばれるオレフィン性不飽和成分から誘導し且つ前記末端単位の残りは前記線状エステルオリゴマーの他の単位である)、

(b) 1モル～4モルの非イオン親水単位(ただし、該親水単位は、アルキレンオキシドから誘導し、前記アルキレンオキシドはエチレンオキシド50%～100%を含む)、

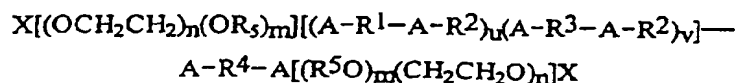
(c) 1. 1モル～20モルの、アリアルジカルボニル成分から誘導される反復単位(ただし、前記アリアルジカルボニル成分は、ジメチルテレフタレート50%～100%からなり、それによって前記ジメチルテレフタレートから誘導される反復単位はテレフタロイルである)、および

(d) 0. 1モル～19モルの、 $C_2 \sim C_4$ グリコールからなる群から選ばれるジオール成分から誘導される反復単位  
を含み、前記スルホン化オリゴマーエステル組成物のスルホン化度は、前記末端単位が

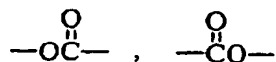
(e) 式  $-SO_xM$  (式中、 $x$ は2または3である)の末端単位置換基(ただし、該末端単位置換基は、 $HSO_3M$  (式中、 $M$ は通常の水溶性陽イオンである)からなる群から選ばれるビスルファイト成分から誘導する)1モル～4モルによって化学的に変性するものである]

を含む非綿防汚剤を更に含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の組成物。

## 6. 式



〔式中、A部分の各々は



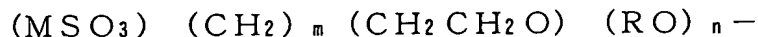
およびそれらの組み合わせからなる群から選ばれ、R<sup>1</sup>部分の各々は1, 4-フェニレンおよびそれと1, 3-フェニレン、1, 2-フェニレン、1, 8-ナフチレン、1, 4-ナフチレン、2, 2'-ビフェニレン、4, 4'-ビフェニレン、C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>アルキレン、C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>アルケニレンおよびそれらの混合物との組み合わせからなる群から選ばれ、R<sup>2</sup>部分は各々エチレン部分、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル、アルコキシ置換基を有する置換エチレン部分、およびそれらの混合物からなる群から選ばれ；R<sup>3</sup>部分は少なくとも1個の-CO<sub>2</sub>M、-O〔(R<sup>5</sup>O)<sub>m</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>〕Xまたは-A〔(R<sup>2</sup>-A-R<sup>4</sup>-A)〕<sub>w</sub>〔(R<sup>5</sup>O)<sub>m</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>〕X置換基を有する置換C<sub>2</sub>~C<sub>18</sub>ヒドロカルビレン部分であり；R<sup>4</sup>部分はR<sup>1</sup>またはR<sup>3</sup>部分、またはそれらの混合物であり；各R<sup>5</sup>はC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキレン、または部分 -R<sup>2</sup>-A-R<sup>6</sup>-（式中、R<sup>6</sup>はC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキレン、アルケニレン、アリーレン、またはアルカリーレン部分である）であり；各Mは水素または水溶性陽イオンであり；各XはC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルであり；添え字mおよびnは部分 -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)-が、部分 〔(R<sup>5</sup>O)<sub>m</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>〕の少なくとも50重量%を構成するような値を有し、但しR<sup>5</sup>が部分 -R<sup>2</sup>-A-R<sup>6</sup>-である場合には、mは1であり；各nは少なくとも約10であり；添え字uおよびvはu+vの和が約3~25であるような値を有し；添え字wは0または少なくとも1であり；wが少なくとも1である時には、u、vおよびwはu+v+wの和が3~25であるような値を有する〕

の化合物を含む非綿防汚剤を更に含む、請求項1~3のいずれか1項に記載の組成物。

## 7. (A) 分子量500~8,000を有する、実質上線状のスルホン化ポ

リエトキシ／プロポキシ末端キャップ化エステル〔ただし、該エステルは本質上モル基準で

(i) 式



(式中、Mはナトリウム、テトラアルキルアンモニウムなどの塩形成陽イオンであり、mは0または1であり、Rはエチレン、プロピレン、およびそれらの混合物であり、nは0～2である)

のスルホン化ポリリエトキシ／プロポキシ末端キャップ化単位およびそれらの混合物 1～2 モル、

(ii) (a) オキシエチレンオキシ単位

(b) オキシエチレンオキシ単位とオキシ-1, 2-プロピレンオキシ単位との混合物 (ただし、前記オキシエチレンオキシ単位は、オキシエチレンオキシ対オキシ-1, 2-プロピレンオキシのモル比 0.5 : 1 から 10 : 1 で存在する)、

(c) (a) または (b) と重合度 2～4 を有するポリ (オキシエチレン) オキシ単位との混合物、 (ただし、前記ポリ (オキシエチレン) オキシ単位が重合度 2 を有する場合には、ポリ (オキシエチレン) オキシ単位対全部の基 (ii) 単位のモル比は 0 : 1 から 0.33 : 1 であり、前記ポリ (オキシエチレン) オキシ単位が重合度 3 を有する場合には、ポリ (オキシエチレン) オキシ単位対全部の基 (ii) 単位のモル比は 0 : 1 から 0.22 : 1 であり、前記ポリ (オキシエチレン) オキシ単位が重合度 4 を有する場合には、ポリ (オキシエチレン) オキシ単位対全部の基 (ii) 単位のモル比は 0 : 1 から 0.14 : 1 である) からなる群から選ばれる単位 0.5～6.6 モル、

(iii) テレフタロイル単位 1.5～4.0 モル、および

(iv) 式



(式中、Mは塩形成陽イオンである)

の 5-スルホフタロイル単位 0～2.6 モル

からなる〕少なくとも 1 0 重量％、および

(B) エステルの 0. 5 ～ 2 0 重量％の 1 種以上の結晶化減少安定剤  
を含む非綿防汚剤を更に含む、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の組成物。

8. 0. 5 ％より多いカルボキシメチルセルロースを更に含む、請求項 1 ～  
7 のいずれか 1 項に記載の組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 綿防汚重合体

技術分野

本発明は、官能化主鎖部分を有し且つ漂白剤に対して改善された安定性を有する水溶性および／または分散性変性のポリアミンからなる綿防汚重合体に関する。また、本発明は、綿防汚重合体を含む洗濯洗剤組成物および綿物品の洗濯法に関する。

背景技術

家庭および工業布帛処理法、例えば、洗濯、熱風布乾燥機中での布帛乾燥などで使用するための各種の防汚剤は、公知の技術である。各種の防汚剤は、商品化されており且つ洗剤組成物および布帛柔軟剤／帯電防止物品および組成物で現在使用されている。このような防汚重合体は、典型的には、オリゴマーまたは重合体エステル「主鎖」を含む。

防汚重合体は、一般に、グリース、油または同様の疎水性しみが広がりそして結合フィルムを形成し、それによって水性洗濯法では容易には除去されないポリエステルまたは他の合成布帛に対して非常に有効である。多くの防汚重合体は、

「混紡」布帛上、即ち、綿と合成物質との混合物からなる布帛に対してそれ程劇的な効果を有しておらず、そして綿物品上では効果をほとんどまたは何も有していない。合成布帛に対する多くの防汚剤の親和力の理由は、ポリエステル防汚重合体の主鎖が典型的にはテレフタレート残基とエチレンオキシまたはプロピレンオキシ重合体単位との混合物からなり、合成布帛のポリエステル繊維を構成する物質と同じであるか近似していることである。防汚剤および合成布帛のこの同様の構造は、これらの化合物間の固有の親和力を生ずる。

この分野での大規模の研究は、ポリエステル防汚剤の有効性の有意な改良を生み出し、高められた製品性能および処方性を有する材料を生み出している。重合体主鎖の変性並びに適当な末端キャップ化基の選択は、各種のポリエステル防汚重合体を製造してきた。例えば、末端キャップ変性、例えば、スルホアリール部分および特に低コストイセチオネート誘導末端キャップ化単位の使用は、防汚有

効性の犠牲なしにこれらの重合体の溶解度および補助成分相容性の範囲を増大してきた。多くのポリエステル防汚重合体は、今や、液体洗剤と固体（即ち、粒状）洗剤との両方に処方できる。

ポリエステル防汚剤の場合と対照的に、綿の構造によく似ているオリゴマーまたは高分子物質を製造することは、綿防汚重合体を生み出してはいない。綿およびポリエステル布帛は、両方とも長鎖高分子物質からなるが、化学的に非常に異なっている。綿は、1-4結合によって結合されたアンヒドログルコース単位からなるセルロース繊維からなる。これらのグリコシド結合は、綿セルロースを多糖と特徴づける一方、ポリエステル防汚重合体は、一般に、テレフタレート残基とオキシエチレン／オキシプロピレン残基との組み合わせである。組成のこれらの差は、綿vsポリエステルの布帛特性の差の主因である。綿は、ポリエステルと比較して親水性である。ポリエステルは、疎水性であり且つ油污れまたはグリース汚れを誘引し且つ容易に「ドライクリーニング」を行うことができる。重要なことに、ポリエステルのテレフタレートおよびエチレンオキシ／プロピレンオキシ主鎖は、合成物とは異なる方法でしみと相互作用する綿のヒドロキシル部分などの反応性部位を含有しない。多くの綿しみは、「固定」されるようになり且つ布帛を漂白することによってだけ解決できる。

今まで、洗濯洗剤で使用するのに有効な綿防汚剤の開発は、確認しにくかった。防汚重合体の構造を布帛の構造とマッチさせる典型例、ポリエステル防汚重合体分野で成功した方法を適用しようとする他のものによる試みは、それにも拘らず、

綿布帛防汚剤に適用する時に取るに足らない結果を生じてきた。メチルセルロース、変性オリゴマー単位を有する綿多糖の使用は、綿上よりポリエステルに対して有効であることが証明された。

例えば、1973年4月26日公開の英国特許第1,314,897号明細書は、湿潤汚れ再付着を防止し且つ洗濯された布帛に対するしみ放出を改善するヒドロキシプロピルメチルセルロース物質を教示している。この物質は、ポリエステルおよび混紡布帛上で多少有効であるようであるが、開示は、これらの物質が

綿布帛上で所望の結果を生ずる際に不満足であることを指摘している。

綿布帛用防汚剤を製造しようとする他の試みは、通常、基質を多糖重合体主鎖と反応させることによって綿繊維自体の化学構造を永久に変性する形を取っている。例えば、カーニーに発行の米国特許第 3, 897, 026 号明細書は、エチレン-無水マレイン酸共重合体と綿重合体のヒドロキシル部分との反応によって得られる改善された防汚性および耐しみ性を有するセルロース系布類材料を開示している。この方法の 1 つの認められた欠陥は、綿布帛の望ましい親水性がこの方法によって実質上修正されることである。

非永久防汚処理剤または仕上剤も、以前に試みられてきた。ディクソンに発行の米国特許第 3, 912, 681 号明細書は、ポリカルボキシレート重合体を含む非永久防汚仕上剤を綿布帛に適用するための組成物を教示している。しかしながら、この物質は、pH 3 未満で適用しなければならず、この方法は消費者の使用に好適ではなく、典型的には 7.5 より高い pH を有する洗濯洗剤とは相容性でもない。

ヒントン等に発行の米国特許第 3, 948, 838 号明細書は、防汚用高分子量 (500, 000 ~ 1, 500, 000) ポリアクリル酸重合体を記載している。これらの物質は、好ましくは、他の布帛処理剤、例えば、ホルムアルデヒドなどのデュラブルプレス布類反応体と併用される。この方法も、典型的な洗濯機

中では消費者によって使用するのに容易には適用できない。

リー等に発行の米国特許第 4, 559, 056 号明細書は、綿または合成布帛を、オルガノポリシロキサンエラストマー、オルガノシロキサンオキシアルキレン共重合体架橋剤およびシロキサン硬化触媒を含む組成物で処理するための方法を開示している。オルガノシリコーンオリゴマーは、抑泡剤として当業者に周知である。

テレフタレートおよびポリオキシエチレン/プロピレンの混合物を含まない他の防汚剤は、ルパート等により米国特許第 4, 579, 681 号明細書および第 4, 614, 519 号明細書に開示のようなビニルカプロラクタム樹脂である。これらの開示のビニルカプロラクタム物質は、ポリエステル布帛、綿とポリエス

テルとの混紡、および仕上剤によって疎水性にされた綿布帛に限定された有効性を有する。

アルコキシ化ポリアミンおよび第四級化アルコキシ化ポリアミンの例は、汚れ分散剤として使用するのに好適であると欧州特許出願第 2 0 6, 5 1 3 号明細書に開示されているが、綿防汚剤としての可能な用途は開示されていない。加えて、これらの物質は、N-オキシド（本発明のポリアミンに施される鍵の変性）を含まず且つ現在開示の化合物によって示される増大された漂白剤安定性の成分を含まない。

驚異的なことに、綿物品に有効な防汚剤は、特定の変性ポリアミンから製造できることが今や見出された。この予想外の結果によって、かつて合成布帛および合成—綿混紡布帛のみで入手できた防汚上の利益を与える際に有効である組成物を生み出した。

本発明は、綿からなる物品並びに綿と特定の合成繊維とのブレンドからなる物品に対して有効である防汚剤を提供する。また、本発明は、固体または液体である洗濯洗剤組成物を提供する。固体洗濯洗剤は、粒状物、フレーク、ペースト、

ゲルまたは洗濯固形物の形であってもよい。液体洗剤は、広範囲の粘度を有することができ且つヘビー濃縮物、注加性「使用の準備ができた」洗剤、またはライトデューティー布帛前処理剤を包含してもよい。

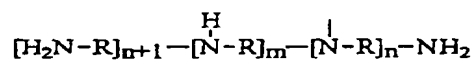
本発明の化合物は、他の洗濯洗剤添加剤および補助剤と相容性であり且つポリエステル防汚剤と共に処方する時にすべての布帛に対して防汚性を今や与える。

前記引用技術に加えて、下記のものは、各種の防汚重合体または変性ポリアミンを開示している：1985年10月22日発行のコナーの米国特許第4, 548, 744号明細書、1986年7月1日発行のバンデル・ミールの米国特許第4, 597, 898号明細書、1989年10月31日発行のマルドナド等の米国特許第4, 877, 896号明細書、1990年1月2日発行のバンデル・ミールの米国特許第4, 891, 160号明細書、1990年12月11日発行のマルドナド等の米国特許第4, 976, 879号明細書、1995年5月16日発行のゴッセリンクの米国特許第5, 415, 807号明細書、1980年11

月 2 5 日発行のマルコ等の米国特許第 4, 2 3 5, 7 3 5 号明細書、1 9 7 8 年 1 2 月 2 9 日公開の英国特許第 1, 5 3 7, 2 8 8 号明細書、1 9 7 8 年 1 月 1 8 日公開の英国特許第 1, 4 9 8, 5 2 0 号明細書、1 9 9 5 年 1 1 月 3 0 日公開の W O 第 9 5 / 3 2 2 7 2 号明細書、1 9 8 0 年 1 月 1 0 日発行の独国特許 D E 第 2 8 2 9 0 2 2 号明細書、1 9 9 4 年 4 月 2 7 日公開の特開平 6 - 3 1 3 2 7 1 号公報。

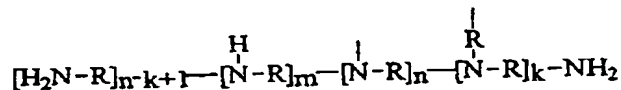
### 発明の開示

本発明は、変性ポリアミン式  $V_{(n+1)} W_m Y_n Z$  を有する式



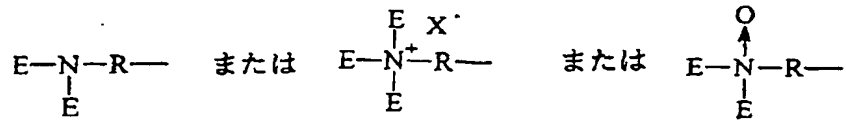
に対応するポリアミン主鎖または変性ポリアミン式

$V_{(n-k+1)} W_m Y_n Y'_k Z$  (式中、 $k$  は  $n$  以下である) を有する式



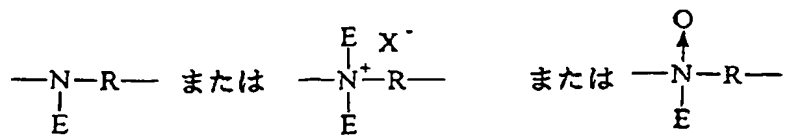
に対応するポリアミン主鎖 (変性前の前記ポリアミン主鎖は約 2 0 0 ドルトンより高い分子量を有する) [式中、

(i) V 単位は式



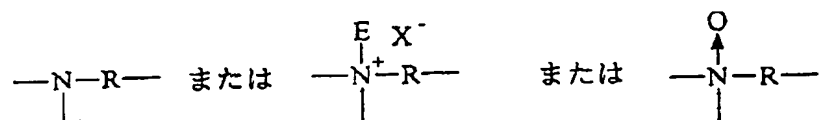
を有する末端単位であり、

(ii) W 単位は式



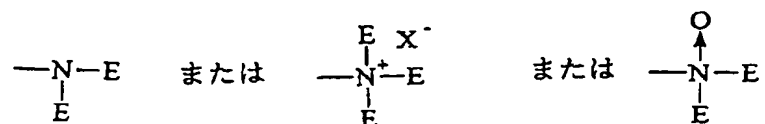
を有する主鎖単位であり、

(iii) Y単位は式



を有する分枝単位であり、

(iv) Z単位は式



を有する末端単位であり、

主鎖結合R単位はC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキレン、—(R<sup>1</sup>O)<sub>x</sub>R<sup>3</sup>(OR<sup>1</sup>)<sub>x</sub>—、—CH<sub>2</sub>CH(OR<sup>2</sup>)CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>(R<sup>1</sup>O)<sub>y</sub>R<sup>1</sup>O(CH<sub>2</sub>CH(OR<sup>2</sup>)CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub>—、—CH<sub>2</sub>CH(OR<sup>2</sup>)CH<sub>2</sub>—、およびそれらの混合物からなる群から選ばれ；但しRがC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキレンからなる時には、Rはまた少なくとも1個の—(R<sup>1</sup>O)<sub>x</sub>R<sup>3</sup>(OR<sup>1</sup>)<sub>x</sub>—、—CH<sub>2</sub>CH(OR<sup>2</sup>)CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>(R<sup>1</sup>O)<sub>y</sub>R<sup>1</sup>O(CH<sub>2</sub>CH(OR<sup>2</sup>)CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub>—、または—CH<sub>2</sub>CH(OR<sup>2</sup>)CH<sub>2</sub>—単位からなり；R<sup>1</sup>はC<sub>2</sub>～C<sub>6</sub>アルキレンおよびそれらの混合物であり；R<sup>2</sup>は水素、—(R<sup>1</sup>O)<sub>x</sub>B、およびそれらの混合物であり；R<sup>3</sup>はC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキレン、C<sub>3</sub>～C<sub>12</sub>ヒドロキシアルキレン、C<sub>4</sub>～C<sub>12</sub>ジヒドロキシアルキレン、C<sub>8</sub>～C<sub>12</sub>ジアシルアアリーレン、—C(O)—、—C(O)NHR<sup>5</sup>NHC(O)—、—R<sup>1</sup>(OR<sup>1</sup>)—、—C(O)(R<sup>4</sup>)<sub>r</sub>C(O)—、—CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>—、—CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>O(R<sup>1</sup>O)<sub>y</sub>R<sup>1</sup>OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>—およびそれらの混合物であり；R<sup>4</sup>はC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキレン、C<sub>4</sub>～C<sub>12</sub>アルケニレン、C<sub>8</sub>～C<sub>12</sub>アリールアルキレン、C<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>アリーレン、およびそれらの混合物であり；R<sup>5</sup>はC<sub>2</sub>～C<sub>12</sub>アルキレンまたはC<sub>6</sub>～C<sub>12</sub>アリーレンであり；E単位は—(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>CO<sub>2</sub>M、—(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>SO<sub>3</sub>M、

$-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M})\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-(\text{CH}_2)_p\text{PO}_3\text{M}$ 、 $-(\text{R}^1\text{O})_xB$ 、およびそれらの混合物からなる群から選ばれ；但しいずれかの窒素のE単位が水素である時には、前記窒素もN-オキシドではなく；Bは水素、 $-(\text{CH}_2)_q\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-(\text{CH}_2)_p\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-(\text{CH}_2)_q\text{CH}(\text{SO}_3\text{M})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-(\text{CH}_2)_q\text{CH}(\text{SO}_2\text{M})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-(\text{CH}_2)_p\text{PO}_3\text{M}$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}$ 、およびそれらの混合物であり；Mは水素または電荷バランスを満足するのに十分な量の水溶性陽イオンであり；Xは水溶性陰イオンであり；kは0～約20の値を有し；mは4～約400の値を有し；nは0～約200の値を有し；pは1～6の値を有し、qは0～6の値を有し；rは0または1の値を有し；wは0または1の値を有し；xは1～100の値を有し；yは0～100の値を有し；zは0または1の値を有する]

を含むことを特徴とする綿防汚上の利益を与える水溶性または分散性変性ポリアミンに関する。

また、本発明は、綿防汚上の利益と一緒に非綿防汚上の利益を与える洗濯洗剤組成物（該組成物は有効量の非綿防汚重合体並びに綿防汚重合体を含む）に関する。ここで有効量の意味するところは、綿および綿混紡布帛からの油、汚物、汚れ、粘土および他の付着物の放出を高めるのに十分である綿防汚重合体の量である。典型的には、本発明の洗濯組成物は、綿防汚重合体の1種以上少なくとも0.01重量%を使用する。

ここですべての%、比率および割合は、特に断らない限り、重量基準である。すべての温度は、特に断らない限り、摂氏度（℃）である。引用のすべての文書は、関連部分で、ここに参考文献として編入する。

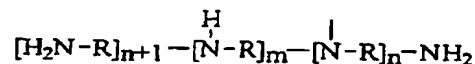
#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の水溶性または分散性変性ポリアミンは、綿防汚上の利益を与える。こ

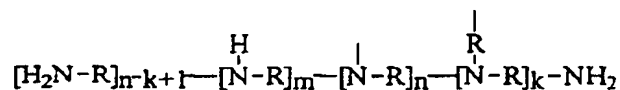
れらのポリアミンは、線状または環式のいずれかであることができる主鎖を含む。ポリアミン主鎖は、ポリアミン分枝鎖も多少の程度含むこともできる。一般に、ここに記載のポリアミン主鎖は、ポリアミン鎖の各窒素が置換、第四級化、酸化またはそれらの組み合わせである単位に関して後述するような方式で変性する

本発明の目的で、「変性」なる用語は、主鎖-NH水素原子をE単位と取り替えること（置換）、主鎖窒素を第四級化すること（第四級化）、または主鎖窒素をN-オキシドに酸化すること（酸化）と定義される。「変性」および「置換」なる用語は、主鎖窒素に結合された水素原子をE単位と取り替える方法を言及する時に交換可能に使用される。第四級化または酸化は、置換なしに若干の状況下で生じてよいが、置換は、少なくとも1個の主鎖窒素の酸化または第四級化によって達成しなければならない。

本発明の綿防汚剤を構成する線状または非環式ポリアミン主鎖は、一般式

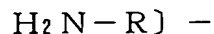


を有する（爾後の変性前の前記主鎖はR「結合」単位によって結合される第一級、第二級および第三級アミン窒素を含む）。本発明の綿防汚剤を構成する環式ポリアミン主鎖は、一般式



を有する（爾後の変性前の前記主鎖はR「結合」単位によって結合される第一級、第二級および第三級アミン窒素を含む）。

本発明の目的で、一旦変性された主鎖または分枝鎖を構成する第一級アミン窒素は、VまたはZ「末端」単位と定義される。例えば、構造

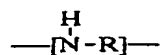


を有する主要ポリアミン主鎖または分枝鎖の末端に配置された第一級アミン部分を本発明に従って変性する時には、以下V「末端」単位または単にV単位と定義される。しかしながら、本発明の目的で、第一級アミン部分の若干またはすべては、以下にここで更に記載する制限を条件として非変性のままであることができる。主鎖におけるそれらの位置によってこれらの非変性第一級アミン部分は「末端」単位のままである。同様に、構造



を有する主要ポリアミン主鎖の末端に配置された第一級アミン部分を本発明に従って変性する時には、以下Z「末端」単位または単にZ単位と定義される。この単位は、以下にここで更に記載する制限を条件として非変性のままであることができる。

同様の方式で、一旦変性された主鎖または分枝鎖を構成する第二級アミン窒素は、W「主鎖」単位と定義される。例えば、構造



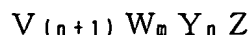
を有する第二級アミン部分、本発明の主鎖または分枝鎖の主成分を本発明に従って変性する時には、以下W「主鎖」単位または単にW単位と定義される。しかしながら、本発明の目的で、第二級アミン部分の若干またはすべては、非変性のままであることができるが、本発明によれば、若干の主鎖単位は変性しなければならない。主鎖におけるそれらの位置によってこれらの非変性第二級アミン部分は「主鎖」単位のままである。

更に他の同様の方式で、一旦変性された主鎖または分枝鎖を構成する第三級アミン窒素は、Y「分枝」単位と更に称する。例えば、構造



を有するポリアミン主鎖または他の分枝鎖または環のいずれかの鎖分枝点である第三級アミン部分を本発明に従って変性する時には、以下Y「分枝」単位または単にY単位と定義される。しかしながら、本発明の目的で、第三級アミン部分の若干またはすべては、非変性のままであることができる。主鎖におけるそれらの位置によってこれらの非変性第三級アミン部分は「分枝」単位のままである。ポリアミン窒素を結合するのに役立つV、WおよびY単位窒素と関連づけられるR単位は、以下に記載する。

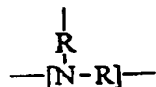
本発明のポリアミンの最終変性構造は、それゆえ、線状または分枝ポリアミン綿防汚重合体の場合には一般式



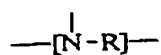
で表わすことができ且つ環式ポリアミン綿防汚重合体の場合には一般式



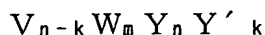
で表わすことができる。環を含むポリアミンの場合には、式



のY'単位は、主鎖または分枝環用分枝点として役立つ。主鎖が環を含む場合を除いては、あらゆるY'単位の場合には、主要重合体鎖または分枝に対する環の結合点を構成するであろう式



を有するY単位がある。主鎖が完全な環である独特な場合には、ポリアミン主鎖は、それゆえZ末端単位を含まず且つ式



(式中、kは環形成分枝単位の数である)

を有する式



を有する。

非環式ポリアミンの場合には、添え字n対添え字mの比率は、相対分枝度に関連する。本発明に係る完全に非分枝線状変性ポリアミンは、式



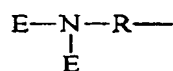
を有し、即ち、nは0に等しい。nの値が大きければ大きい程（m対nの比率が低ければ低い程）、分子中の分枝度は大きい。典型的には、mの値は、最小値4～約400であるが、特に添え字nの値が非常に低いかほとんど0である時には、mのより大きい値も、好ましい。以下に更に定義するように、m:nの比率が約2:1である時には、mは、好ましくは200未満である。

本発明に従って一旦変性された各ポリアミン窒素（第一級、第二級または第三級のどちらか）は、3種の一般的種類、単純な置換、第四級化または酸化の1つのメンバーと更に定義される。変性されないポリアミン窒素単位は、第一級、第

二級または第三級窒素であるかどうかに応じてV、W、Y、またはZ単位に分類される。即ち、本発明の目的で、非変性第一級アミン窒素はVまたはZ単位であり、非変性第二級窒素はW単位であり且つ非変性第三級アミン窒素はY単位である。

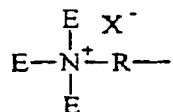
変性第一級アミン部分は、3つの形の1つを有するV「末端」単位と定義される：

(a) 構造



を有する単純な置換単位、

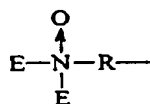
(b) 構造



(式中、Xは電荷バランスを与える好適な対イオンである)

を有する第四級化単位、および

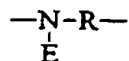
(c) 構造



を有する酸化単位。

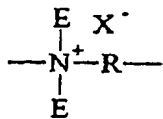
変性第二級アミン部分は、3つの形の1つを有するW「主鎖」単位と定義される：

(a) 構造



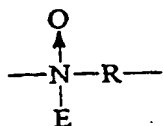
を有する単純な置換単位、

(b) 構造



(式中、Xは電荷バランスを与える好適な対イオンである)  
を有する第四級化単位、および

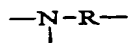
(c) 構造



を有する酸化単位。

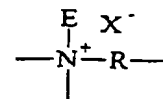
変性第三級アミン部分は、3つの形の1つを有するY「分枝」単位と定義される：

(a) 構造



を有する非変性単位、

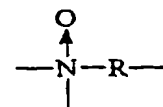
(b) 構造



(式中、Xは電荷バランスを与える好適な対イオンである)

を有する第四級化単位、および

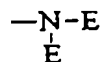
(c) 構造



を有する酸化単位。

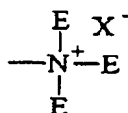
或る変性第一級アミン部分は、3つの形の1つを有するZ「末端」単位と定義される：

(a) 構造



を有する単純な置換単位、

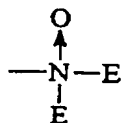
(b) 構造



(式中、Xは電荷バランスを与える好適な対イオンである)

を有する第四級化単位、および

(c) 構造



を有する酸化単位。

窒素上の位置が非置換または非変性である時には、水素は、Eの代わりに使用されるであろうことが理解される。例えば、ヒドロキシエチル部分の形の1個のE単位を含む第一級アミン単位は、式  $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)\text{HN—}$  を有するV末端単位である。

本発明の目的で、2種の鎖末端単位、VおよびZ単位がある。Z「末端」単位は、構造  $\text{—NH}_2$  の末端第一級アミノ部分に由来する。本発明に係る非環式ポリアミン主鎖は1個のみのZ単位を含む一方、環式ポリアミンはZ単位を含まないことがある。Z「末端」単位は、Z単位を変性してN-オキシドを生成する時以外は、以下に更に記載のE単位のいずれかで置換できる。Z単位窒素がN-オ

キシドに酸化される場合には、窒素は、変性しなければならず、それゆえEは水素であることができない。

本発明のポリアミンは、主鎖の窒素原子を結合するのに役立つ主鎖R単位を含む。R単位は、本発明の目的で「ヒドロカルビルR」単位および「オキシ」R単位と称する単位からなる。「ヒドロカルビル」R単位は、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキレン、好ましくはエチレン、1, 2-プロピレン、およびそれらの混合物、より好ましくはエチレンである。「オキシ」R単位は、 $-(R^1O)_x R^3 (OR^1)_x -$ 、 $-CH_2CH(OR^2)CH_2O)_z (R^1O)_y R^1O(CH_2CH(OR^2)CH_2)_w -$ 、 $-CH_2CH(OR^2)CH_2 -$ 、およびそれらの混合物からなり；好ましい「オキシ」R単位は、 $-CH_2CH(OR^2)CH_2 -$ 、 $-(CH_2CH(OH)CH_2O)_z (R^1O)_y R^1O(CH_2CH(OH)CH_2)_w -$ 、およびそれらの混合物からなる。本発明の主鎖R単位は、少なくとも1個の $-CH_2CH(OR^2)CH_2 -$ 、 $-(CH_2CH(OH)CH_2O)_z (R^1O)_y R^1O(CH_2CH(OH)CH_2)_w -$ 、 $-CH_2CH(OR^2)CH_2 -$ 、またはそれらの混合物を含まなければならない。

$R^1$ 単位は、 $C_2 \sim C_6$ アルキレン、およびそれらの混合物、好ましくはエチレンである。

$R^2$ は、水素、および $-(R^1O)_x B$ 、好ましくは水素である。

$R^3$ は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキレン、 $C_3 \sim C_{12}$ ヒドロキシアアルキレン、 $C_4 \sim C_{12}$ ジヒドロキシアアルキレン、 $C_8 \sim C_{12}$ ジアルキルアリーレン、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)NHR^5NHC(O)-$ 、 $-C(O)(R^4)_r C(O)-$ 、 $-R^1(OR^1)-$ 、 $-CH_2CH(OH)CH_2O(R^1O)_y R^1OCH_2CH(OH)CH_2 -$ 、 $-C(O)(R^4)_r C(O)-$ 、 $-CH_2CH(OH)CH_2 -$ であり、 $R^3$ は好ましくはエチレン、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)NHR^5NHC(O)-$ 、 $-R^1(OR^1)-$ 、 $-CH_2CH(OH)CH_2 -$ 、 $-CH_2CH(OH)CH_2O(R^1O)_y R^1OCH_2CH(OH)CH_2 -$ 、より好ましくは $-CH_2CH(OH)CH_2 -$ である。

$R^4$ は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキレン、 $C_4 \sim C_{12}$ アルケニレン、 $C_8 \sim C_{12}$ アリールア

ルキレン、C<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>アリーレン、好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルキレン、C<sub>8</sub>～C<sub>12</sub>アリアルアルキレン、より好ましくはC<sub>2</sub>～C<sub>8</sub>アルキレン、最も好ましくはエチレンまたはブチレンである。

R<sup>5</sup>は、C<sub>2</sub>～C<sub>12</sub>アルキレンまたはC<sub>6</sub>～C<sub>12</sub>アリーレンである。

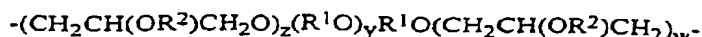
好ましい「オキシ」R単位は、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、およびR<sup>3</sup>単位に関して更に定義される。好ましい「オキシ」R単位は、好ましいR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、およびR<sup>3</sup>単位からなる。本発明の好ましい綿防汚剤は、エチレンであるR<sup>1</sup>単位少なくとも50%からなる。好ましいR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、およびR<sup>3</sup>単位は、下記の方法で好ましい「オキシ」R単位を生ずるように「オキシ」R単位と組み合わせる。

(i) より好ましいR<sup>3</sup>を

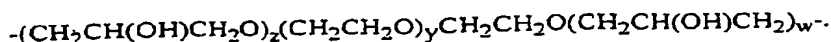
—(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>R<sup>3</sup>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>—に置換することにより、

—(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>CH<sub>2</sub>CHOHCH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>—を生成する。

(ii) 好ましいR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>を



に置換することにより、

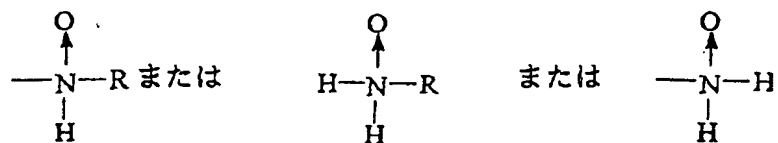


を生成する。

(iii) 好ましいR<sup>2</sup>を—CH<sub>2</sub>CH(OR<sup>2</sup>)CH<sub>2</sub>—に置換することにより、—CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>—を生成する。

E単位は、—(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>CO<sub>2</sub>M、—(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>SO<sub>3</sub>M、—CH(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M)CO<sub>2</sub>M、—(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>PO<sub>3</sub>M、—(R<sup>1</sup>O)<sub>x</sub>B、好ましくは—(R<sup>1</sup>O)<sub>x</sub>B、—(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>CO<sub>2</sub>M、—(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>SO<sub>3</sub>M、—CH(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M)CO<sub>2</sub>M、より好ましくは—(R<sup>1</sup>O)<sub>x</sub>Bからなる群から選ばれる。変性または置換を窒素上に施さない時には、水素原子は、Eを表わす部分として残るであろう。

E単位は、V、WまたはZ単位を酸化する時、即ち、窒素がN-オキシドである時には、水素原子を含まない。例えば、主鎖または分枝鎖は、下記の構造



の単位を含まない。

Bは、水素、 $-(\text{CH}_2)_p\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-(\text{CH}_2)_q\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-(\text{CH}_2)_q\text{CH}(\text{SO}_3\text{M})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-(\text{CH}_2)_q\text{CH}(\text{SO}_2\text{M})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-(\text{CH}_2)_p\text{PO}_3\text{M}$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}$ ）好ましくは水素、 $-(\text{CH}_2)_q\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-(\text{CH}_2)_q\text{CH}(\text{SO}_3\text{M})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-(\text{CH}_2)_q\text{CH}(\text{SO}_2\text{M})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$ 、より好ましくは水素または $-(\text{CH}_2)_q\text{SO}_3\text{M}$ である。

Mは、水素または電荷バランスを満足するのに十分な量の水溶性陽イオンである。例えば、ナトリウム陽イオンは、 $-(\text{CH}_2)_p\text{CO}_2\text{M}$ および $-(\text{CH}_2)_q\text{SO}_3\text{M}$ を同等に満足し、それによって $-(\text{CH}_2)_p\text{CO}_2\text{Na}$ および $-(\text{CH}_2)_q\text{SO}_3\text{Na}$ 部分を生ずる。1個より多い一価陽イオン（ナトリウム、カリウムなど）は、組み合わせて所要の化学的電荷バランスを満足できる。しかしながら、1個より多い陰イオン基は、二価陽イオンによって電荷釣り合いしてもよく、または1個より多い一価陽イオンはポリ陰イオン基の電荷要件を満足するために必要であることがある。例えば、ナトリウム原子で置換された $-(\text{CH}_2)_p\text{PO}_3\text{M}$ 部分は、式 $-(\text{CH}_2)_p\text{PO}_3\text{Na}_2$ を有する。カルシウム（ $\text{Ca}^{2+}$ ）、マグネシウム（ $\text{Mg}^{2+}$ ）などの二価陽イオンは、他の好適な一価水溶性陽イオンに代わりに使用してもよく、または他の好適な一価水溶性陽イオンと組み合わせてもよい。好ましい陽イオンは、ナトリウムおよびカリウムであり、ナトリウムがより好ましい。

Xは、塩素（ $\text{Cl}^-$ ）、臭素（ $\text{Br}^-$ ）、ヨウ素（ $\text{I}^-$ ）などの水溶性陰イオンであり、またはXはサルフェート（ $\text{SO}_4^{2-}$ ）、メトサルフェート（ $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ）、メタンスルホネート（ $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ）などの負荷電基であることができる。

式の添え字は、下記の値を有する：pは1～6の値を有し；qは0～6の値を

有し；rは0または1の値を有し；wは0または1の値を有し；xは1～100の値を有し；yは0～100の値を有し；zは0または1の値を有し；kは0～約20の値を有し；mは4～約400の値を有し、nは0～約200の値を有し；好ましくはm+nは少なくとも5の値を有する。

本発明の好ましい綿防汚剤は、ポリオキシ主鎖（R基の約100%以下、好ましくは約50%以下、より好ましくは30%未満、最も好ましくはR単位の約20%以下は「オキシ」R単位からなる）を含む。

本発明の好ましい綿防汚剤は、「ヒドロカルビル」R基の50%未満が3個より多い炭素原子を有するポリアミン主鎖を含む。例えば、エチレン、1，2-プロピレン、および1，3-プロピレンは、3個以下の炭素原子を有し且つ好ましい「ヒドロカルビル」R単位である。即ち、主鎖R単位がC<sub>2</sub>～C<sub>12</sub>アルキレンである時には、C<sub>2</sub>～C<sub>3</sub>アルキレンが好ましく、エチレンが最も好ましい。

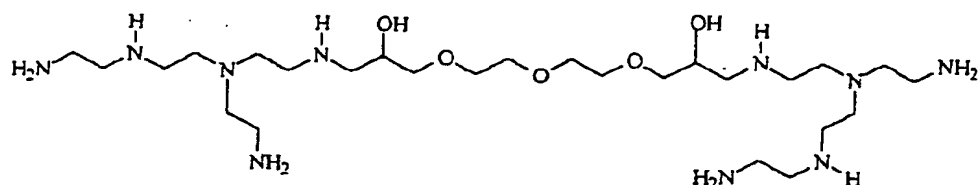
本発明の綿防汚剤は、-NH単位の100%以下が変性されている変性不均質ポリアミン主鎖を含む。本発明の目的で、「均質ポリアミン主鎖」なる用語は、同じであるR単位（即ち、すべてエチレン）を有するポリアミン主鎖と定義される。しかしながら、この同一性定義は、選ばれる化学合成法のアーチファクト（artifact）のため存在する重合体主鎖を構成する他の外来の単位を含むポリアミンを排除しない。例えば、エタノールアミンは、ポリエチレンイミンの合成において「開始剤」として使用してもよいことは当業者に既知であり、それゆえ重合「開始剤」から生ずる1個のヒドロキシエチル部分を含むポリエチレンイミンの試料は、本発明の目的で均質ポリアミン主鎖を構成するとみなされるであろう。

本発明の目的で、「不均質重合体主鎖」なる用語は、各種のR単位長さおよびR単位型の複合体であるポリアミン主鎖を意味する。これらの「R単位鎖長」の適当な操作は、処方業者に本発明の綿防汚剤の溶解度および布帛直接性

(substantivity)を変性する能力を与える。

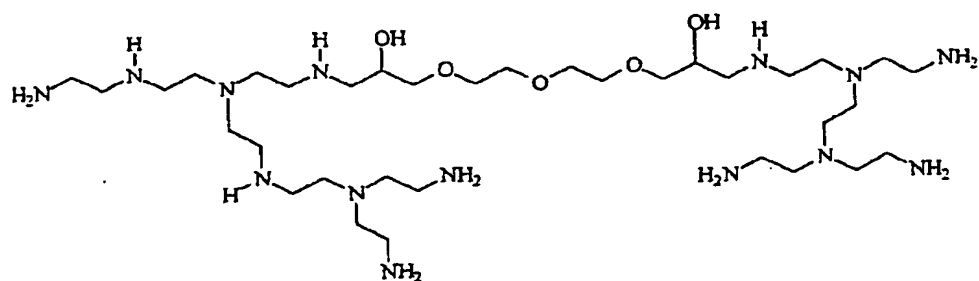
変性前の本発明に係るポリアミン主鎖の一例は、8個のR単位がエチレン単位からなり且つ1個のR単位が-CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>O(R'<sup>1</sup>O)<sub>y</sub>R'<sup>1</sup>OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-部分（式中、R'<sup>1</sup>はエチレンであり、yは1に等しい）から

なる式



を有する。

本発明に係る綿防汚剤として使用するのに好適である変性前のポリアミン主鎖の更に他の例は、12個のR単位がエチレン単位からなり且つ1個のR単位が—CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>O(R<sup>1</sup>O)<sub>y</sub>R<sup>1</sup>OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>—部分(式中、R<sup>1</sup>はエチレンであり、yは1に等しい)からなる式



を有する。上に与えたこれらの2つの例に類似の構造は、本発明の目的で通常「ブロック」と称する。典型的には、数個のブロックは、変性前に組み合わせられ

て最終主鎖を形成する。

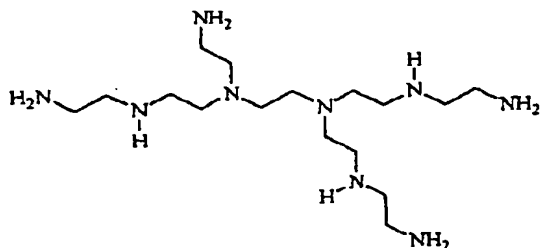
前記例におけるように、低い分子量、典型的には600ダルトン未満の分子量のポリエチレンイミン(PEI)およびポリエチレンアミン(PEA)は、好都合なカップリング剤として役立つ「オキシ」R単位を使用して一緒に結合する。最終綿防汚剤の所望の性質(例えば、溶解度、布帛直接性)に応じて、より少ないかより多い程度の「オキシ」R単位は、ポリアミン主鎖を構成するであろう。

窒素変性はポリアミン主鎖の完全な組立後に生ずることがより好都合である。しかしながら、処方業者は、高度の非変性窒素原子を有する重合体主鎖を有することを欲することがある。このことは、「オキシ」R単位を介して結合する前に主鎖のポリアルキレンイミンまたはポリアルキレンアミン「ヒドロカルビル」部

分の若干またはすべてを予備変性することによって達成できる。

綿防汚重合体中の変性ブロックと非変性ブロックとの混合物を可能にする方法の一例は、

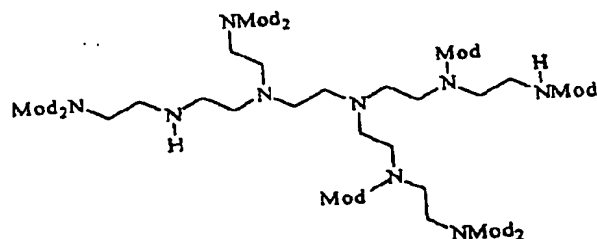
(i) 例えば、式



を有するポリエチレンイミンを変性し（変性は

- (a) E 単位での  $-NH$  水素原子の置換、
- (b) 第四級化、
- (c) N-オキシドへの酸化、または
- (d) それらの組み合わせ

であって式

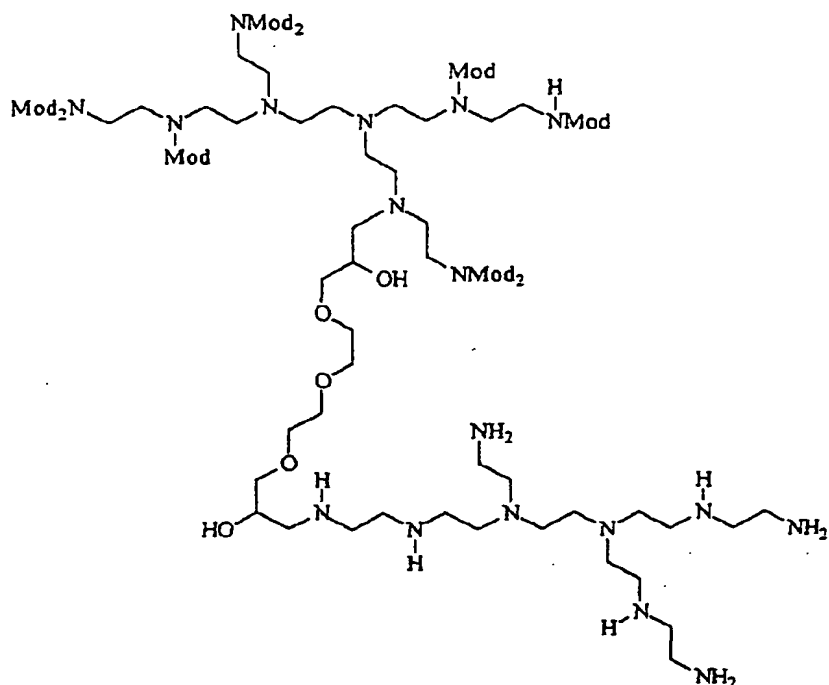


(式中、Mod は本発明に係る 1 種以上の変性を表わす)

を有する一例の変性ポリエチレンイミンを生ずる)、

(ii) 変性ポリエチレンイミンを

$-CH_2CH(OH)CH_2O(R^1O)_yR^1OCH_2CH(OH)CH_2-$  部分 (式中、 $R^1$  はエチレンであり、 $y$  は 1 に等しい) を通して元の非変性ポリエチレンイミンの第二分子とカップリングして式



を有するポリアミン綿防汚剤を生成する

ことからなる。一旦この方法が完了したら、前記単位は、「そのまま」使用してもよく、または1種以上の変性または非変性ブロックに更にカップリングしてもよい。

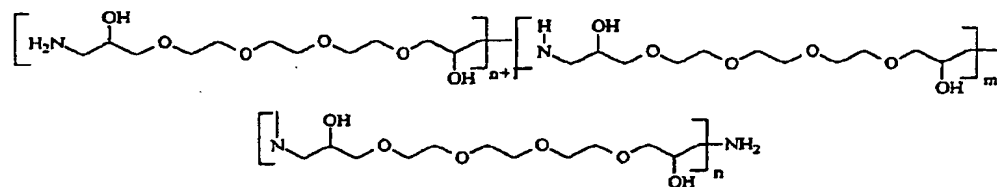
本発明の化合物の主鎖を構成する「ヒドロカルビル」R単位を有するポリアミンの好ましい「ブロック」は、一般に、ポリアルキレンアミン(PAA)、ポリアルキレンイミン(PAI)、好ましくはポリエチレンアミン(PEA)、ポリエチレンイミン(PEI)単位である。ポリアルキレンアミン(PAA)の一例は、テトラブチレンペンタミンである。PEAは、アンモニアおよび二塩化エチレンを反応させた後、分留することによって得られる。得られた普通のPEAは、トリエチレンテトラミン(TETA)およびテトラエチレンペンタミン(TEPA)である。ペンタミンより高いもの、即ち、ヘキサミン、ヘプタミン、オクタミンおよび場合によってノナミンの場合には、同時属的に(cogenerically)誘導される混合物は、蒸留によって分離しないらしく且つ他の物質、例えば、環式アミンおよび特にピペラジンを包含できる。窒素原子が生ずる側鎖を有する環式アミンも存在できる。PEAの製法を記載している1957年5月14日発行の

ディキンソンの米国特許第2, 792, 372号明細書参照。

本発明のポリアミンの好ましい主鎖を構成する P E I ブロックは、例えば、エチレンイミンを二酸化炭素、重亜硫酸ナトリウム、硫酸、過酸化水素、塩酸、酢酸などの触媒の存在下で重合することによって製造できる。P E I の特定の製法は、1939 年 12 月 5 日発行のウルリッチ等の米国特許第 2, 182, 306 号明細書、1962 年 5 月 8 日発行のメイエル等の米国特許第 3, 033, 746 号明細書、1940 年 7 月 16 日発行のエッセルマン等の米国特許第 2, 208, 095 号明細書、1957 年 9 月 17 日発行のクローサーの米国特許第 2, 806, 839 号明細書、および 1951 年 5 月 21 日発行のウィルソンの米国特許

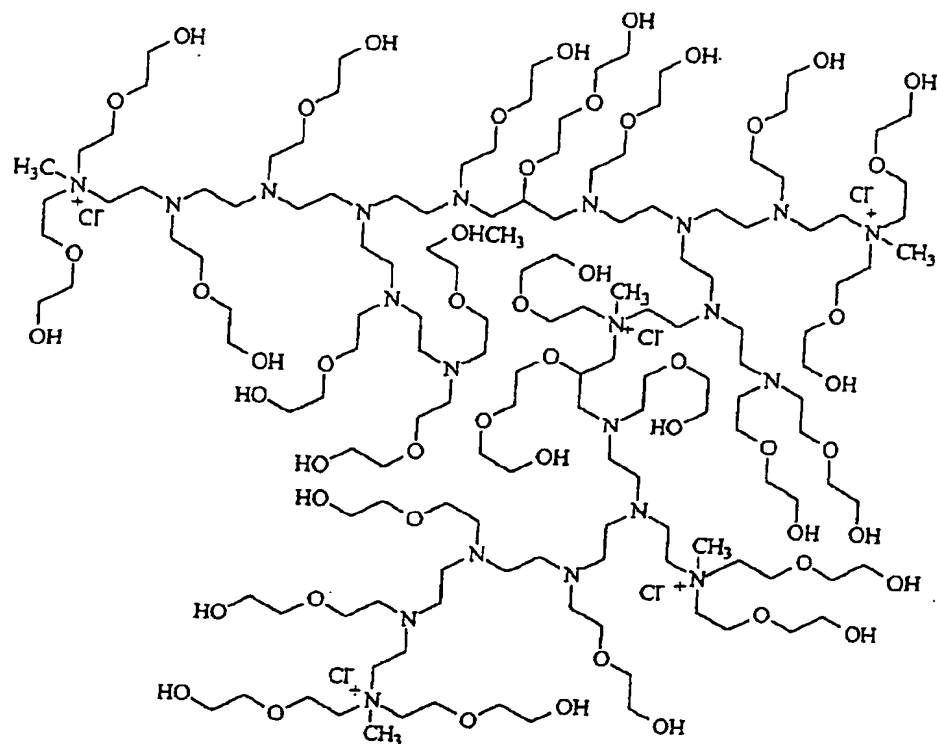
第2, 553, 696号明細書（すべてをここに参考文献として編入）に開示されている。線状および分枝PEIに加えて、本発明は、合成のアーチファクトとして典型的には生成する環式アミンも包含する。これらの物質の存在は、処方業者によって選ばれる条件に応じて増減してもよい。

しかしながら、本発明のポリアミン主鎖は「オキシ」部分100%からなっているとしてもよく、例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}(\text{R}^1\text{O})_y\text{R}^1\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{R}$ 単位（式中、 $\text{R}^1$ はエチレンであり、 $y$ は1に等しい）からなる変性前のポリアミン主鎖は式



を有する。

本発明に係る防汚剤の一例は、R単位がエチレンおよび $-\text{CH}_2\text{CH}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{H}]\text{CH}_2-$ 、E単位が $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{H}$ および $-\text{CH}_3$ である式



を有する。

本発明のポリアミンは、製造のアーチファクトとして存在するかポリアミンの加工時または取扱時に製造される不純物のため望ましくないオフカラーを生ずることがある。色の存在が最終処方物で許容できない場合には、加工業者または処方業者は、本発明のポリアミンを「脱色する」ための1種以上の既知の方法を適用してもよい。加工が最終重金属イオン制御剤の有効性を限定または減少しないならば、この脱色は、ここに開示のポリアミンの加工におけるいかなる段階でも達成してもよい。

好適な溶媒の存在下での活性炭での処理は、有機物質を脱色するための普通の方法であり且つ本発明のポリアミンに適用してもよい。シリケートまたはけいそう土との接触は、追加の脱色手段である。一旦漂白剤で脱色することが達成されたら処方業者が活性漂白剤が以下に詳細に記載するような処方全体にわたってほ

とんど担持されないか何も担持されないことを保証するならば、漂白剤（例えば、次亜ハロゲン酸塩または過酸）での処理も、本発明のキレート化剤を脱色する

のに好適な方法として役立つ。

また、本発明は、

(a) 本発明の水溶性または分散性漂白剤安定性変性ポリアミン綿防汚剤少なくとも 0.01 重量%、および

(b) 残部 (担体および補助成分)

を含む洗濯洗剤組成物に関する。

好ましくは、本発明の洗濯洗剤組成物は、

(a) 陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、双性界面活性剤、両性界面活性剤、およびそれらの混合物からなる群から選ばれる洗剤界面活性剤少なくとも 0.01 重量%、

(b) 本発明に係る変性ポリアミン綿防汚重合体約 0.1 ~ 約 10 重量%、および

(c) 残部 (担体および補助成分)

を含む。

より好ましくは、本発明の洗濯洗剤組成物は、

(a) 陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、双性界面活性剤、両性界面活性剤、およびそれらの混合物からなる群から選ばれる洗剤界面活性剤少なくとも 0.01 重量%、

(b) 非綿布帛上に有効な防汚を有する防汚重合体約 0.01 ~ 約 10 重量%

、

(c) 場合によって漂白剤約 0.05 ~ 約 30 重量%、

(d) 本発明に係る変性ポリアミン綿防汚重合体約 0.1 ~ 約 10 重量%、および

(e) 残部 (担体および補助成分)

を含む。

前記のより好ましい態様においては、「非綿布帛上で有効な防汚」なる用語によって意味されることは、防汚上の利益を与えるポリエステルまたは綿-ポリエステル有効防汚剤の量、典型的には少なくとも約 0.01 ~ 約 10 重量%が有効

であることである。好適な非綿防汚剤は、以下に更に記載する。

洗濯洗剤組成物は、好適な形、例えば、粒状物または洗濯固形物を加えて高密度液体、軽量液体または他の注加性形であってもよい。本発明の綿防汚重合体は、処方業者によって選ばれる洗剤マトリックスに処方できる。

本発明に係る洗濯洗剤組成物は、補助成分および担体を含み、前記補助成分はビルダー、光学増白剤、漂白剤、漂白増進剤、漂白活性化剤、防汚重合体、染料移動抑制剤、分散剤、酵素、酵素活性剤、抑泡剤、染料、香料、着色剤、充填剤塩、ハイドロトロップ、およびそれらの混合物からなる群から選ばれるが、このリストは処方業者によって使用される好適な物質を網羅的であるか除外することを意味しない。

#### 洗剤界面活性剤

本発明で使用するのに好適な洗剤界面活性剤は、以下に更に記載する陽イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤、双性界面活性剤、およびそれらの混合物である。洗濯洗剤組成物は、好適な形、例えば、粒状物または洗濯固形物に加えて高密度液体、軽量液体または他の注加性形であってもよい。本発明の綿防汚重合体は、処方業者によって選ばれる洗剤マトリックスに処方できる。

本発明に係る洗濯洗剤組成物は、洗剤界面活性剤少なくとも約 0.01 重量%、好ましくは少なくとも約 0.1 重量%、より好ましくは少なくとも約 1 重量%を含む。典型的には約 1 ～ 約 55 重量%の量でここで有用な界面活性剤の非限定例としては、通常の C<sub>11</sub> ～ C<sub>18</sub> アルキルベンゼンスルホネート（「LAS」）お

よび第一級、分枝鎖およびランダム C<sub>10</sub> ～ C<sub>20</sub> アルキルサルフェート（「AS」）、式  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x(\text{CHOSO}_3^-\text{M}^+)\text{CH}_3$  および  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_y(\text{CHOSO}_3^-\text{M}^+)\text{CH}_2\text{CH}_3$ （式中、 $x$  および  $(y+1)$  は少なくとも約 7、好ましくは少なくとも約 9 の整数であり、 $M$  は水溶化陽イオン、特にナトリウムである）の C<sub>10</sub> ～ C<sub>18</sub> 第二級（2，3）アルキルサルフェート、不飽和サルフェート、例えば、オレイルサルフェート、C<sub>10</sub> ～ C<sub>18</sub> アルキルアルコキシサルフェート

(「AExS」；特にEO1～7エトキシサルフェート)、C<sub>10</sub>～C<sub>18</sub>アルキルアルコキシカルボキシレート(特にEO1～5エトキシカルボキシレート)、C<sub>10</sub>～C<sub>18</sub>グリセロールエーテル、C<sub>10</sub>～C<sub>18</sub>アルキルポリグリコシドおよびそれらの対応硫酸化ポリグリコシド、およびC<sub>12</sub>～C<sub>18</sub>α-スルホン化脂肪酸エステルが挙げられる。所望ならば、通常の非イオン界面活性剤および両性界面活性剤、例えば、C<sub>12</sub>～C<sub>18</sub>アルキルエトキシレート(「AE」)、例えば、いわゆる狭いピーク化アルキルエトキシレートおよびC<sub>6</sub>～C<sub>12</sub>アルキルフェノールアルコキシレート(特にエトキシレートおよび混合エトキシ/プロポキシ)、C<sub>12</sub>～C<sub>18</sub>ベタインおよびスルホベタイン(「スルタイン」)、C<sub>10</sub>～C<sub>18</sub>アミノキシドなども、全組成物に配合できる。C<sub>10</sub>～C<sub>18</sub>N-アルキルポリヒドロキシ脂肪酸アミドも、使用できる。典型的な例としては、C<sub>12</sub>～C<sub>18</sub>N-メチルグルカミドが挙げられる。WO第9,206,154号明細書参照。他の糖誘導界面活性剤としては、C<sub>10</sub>～C<sub>18</sub>N-(3-メトキシプロピル)グルカミドなどのN-アルコキシポリヒドロキシ脂肪酸アミドが挙げられる。N-プロピルC<sub>12</sub>～C<sub>18</sub>グルカミドからN-ヘキシルC<sub>12</sub>～C<sub>18</sub>グルカミドまでは、低起泡のために使用できる。通常のC<sub>10</sub>～C<sub>20</sub>石鹼も、使用してもよい。高起泡が望まれるならば、分枝鎖C<sub>10</sub>～C<sub>16</sub>石鹼は使用してもよい。陰イオン界面活性剤と非イオン界面活性剤との混合物が、特に有用である。他の通常の有用な界面活性剤は、標準のテキストに記載されている。

#### 非綿防汚剤

既知の高分子防汚剤(以下「SRA」)は、場合によって、本発明の洗剤組成物で使用できる。利用するならば、SRAは、一般に、組成物の0.01～10.0重量%、典型的には0.1～5重量%、好ましくは0.2～3.0重量%を占めるであろう。

好ましいSRAは、典型的には、ポリエステル、ナイロンなどの疎水性繊維の表面を親水化するための親水性セグメントと、疎水性繊維上に付着し且つ洗浄およびすすぎサイクルの完了を通して接着したままであり、それによって親水性セグメント用錨として役立つための疎水性セグメントとを有する。このことは、S

R Aでの処理後に生ずるしみを後の洗浄法でより容易にクリーニングすることを可能にすることができる。

S R Aは、各種の荷電種、例えば、陰イオンまたは陽イオン種さえ（ゴッセリンク等に1990年9月11日発行の米国特許第4,956,447号明細書参照）並びに非荷電単量体単位を包含でき且つそれらの構造は線状、分枝または星形でさえあってもよい。それらは、分子量を制御するか物性または表面活性を変更する際に特に有効であるキャップ化部分を包含してもよい。構造および電荷分布は、異なる繊維または布類型への適用のために且つ各種の洗剤または洗剤添加剤製品のために調整してもよい。

好ましいS R Aとしては、オリゴマーテレフタル酸エステル、典型的にはしばしばチタン（IV）アルコキシドなどの金属触媒を使用しての少なくとも1つのエステル交換／オリゴマー化を包含する方法によって製造されるオリゴマーテレフタル酸エステルが挙げられる。このようなエステルは、勿論緻密に架橋された全構造を形成せずに1、2、3、4またはそれ以上の位置を通してエステル構造に組込むことができる追加の単量体を使用して生成してもよい。

好適なS R Aとして、例えば、J. J. シェイベルおよびE. P. ゴッセリン

クに1990年11月6日発行の米国特許第4,968,451号明細書に記載のようなテレフタロイルおよびオキシアルキレンオキシ反復単位のオリゴマーエステル主鎖および主鎖に共有結合されたアリル誘導スルホン化末端部分からなる実質上線状のエステルオリゴマーのスルホン化生成物が挙げられる。このようなエステルオリゴマーは、（a）アリルアルコールをエトキシ化し、（b）（a）の生成物を2段エステル交換／オリゴマー化法においてジメチルテレフタレート（「DMT」）および1,2-プロピレングリコール（「PG」）と反応させ、（c）（b）の生成物を水中でメタ重亜硫酸ナトリウムと反応させることによって製造できる。他のS R Aとしては、ゴッセリンク等に1987年12月8日発行の米国特許第4,711,730号明細書の非イオン末端キャップ化1,2-プロピレン／ポリオキシエチレンテレフタレートポリエステル、例えば、ポリ（エチレングリコール）メチルエーテル、DMT、PGおよびポリ（エチレングリ

コール) (「PEG」) のエステル交換／オリゴマー化によって製造されるものが挙げられる。SRAの他の例としては、ゴッセリンクに1988年1月26日発行の米国特許第4, 721, 580号明細書の部分および完全陰イオン末端キャップ化オリゴマーエステル、例えば、エチレングリコール(「EG」)、PG、DMTおよび3, 6-ジオキサー-8-ヒドロキシオクタンスルホン酸Naからのオリゴマー；ゴッセリンクに1987年10月27日発行の米国特許第4, 702, 857号明細書の非イオンキャップ化ブロックポリエステルオリゴマー化合物、例えば、DMT、メチル(Me)キャップ化PEGおよびEGおよび／またはPG、またはDMTとEGおよび／またはPGとMeキャップ化PEGとジメチル-5-スルホイソフタル酸Naとの組み合わせから製造されるもの；およびマルドナド、ゴッセリンク等に1989年10月31日発行の米国特許第4, 877, 896号明細書の陰イオン(特にスルホアロイル)末端キャップ化テレフタル酸エステル〔後者は洗濯製品と布帛コンディショニング製品との両方で有

用なSRAを代表し、一例はm-スルホ安息香酸ナトリウム塩、PGおよびDMTから調製されるエステル組成物(場合によってであるが好ましくは添加PEG、例えば、PEG3400を更に含む)である〕が挙げられる。

また、SRAとしては、エチレンテレフタレートまたはプロピレンテレフタレートとポリエチレンオキシドテレフタレートまたはプロピレンオキシドテレフタレートとの単純な共重合体ブロック(ヘイズに1976年5月25日発行の米国特許第3, 959, 230号明細書およびバサダーに1975年7月8日発行の米国特許第3, 893, 929号明細書参照)；ダウからのメトセル(METHOCEL)として入手できるヒドロキシアセテルセルロース系重合体などのセルロース系誘導体；C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルセルロースおよびC<sub>4</sub>ヒドロキシアルキルセルロース(ニコル等に1976年12月28日に発行の米国特許第4, 000, 093号明細書参照)；およびアンヒドログルコース単位当たりの平均置換度(メチル)約1.6～約2.3および20℃で2%水溶液として測定した溶液粘度約80～約120センチポアズを有するメチルセルロースエーテルが挙げられる。このような物質は、信越化学工業KKによって製造されているメチルセルロースエーテ

ルの商品名であるメトロース (METOLOSE) SM 1 0 0 およびメトロース SM 2 0 0 として入手できる。

ポリ (ビニルエステル) 疎水性セグメントによって特徴づけられる好適な S R A としては、ポリ (ビニルエステル)、例えば、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub> ビニルエステルのグラフト共重合体、好ましくはポリアルキレンオキシド主鎖上にグラフトしたポリ (酢酸ビニル) が挙げられる。クッド等による 1 9 8 7 年 4 月 2 2 日公開の欧州特許出願第 0 2 1 9 0 4 8 号明細書参照。市販の例としては、独国の B A S F から入手できるソカラン (SOKALAN) S R A、例えば、ソカラン H P - 2 2 が挙げられる。他の S R A は、平均分子量 3 0 0 ～ 5, 0 0 0 のポリオキシエチレングリコールに由来するポリオキシエチレンテレフタレート 8 0 ～

9 0 重量%と一緒にエチレンテレフタレート 1 0 ～ 1 5 重量%を含有する反復単位を有するポリエステルである。市販の例としては、デュポンからのゼルコン (ZELCON) 5 1 2 6 および I C I からのミリーズ (MILEASE) T が挙げられる。

別の好ましい S R A は、1 個のスルホイソフタロイル単位、5 個のテレフタロイル単位、規定の比率、好ましくは約 0. 5 : 1 から約 1 0 : 1 のオキシエチレンオキシおよびオキシ-1, 2-プロピレンオキシ単位、および 2- (2-ヒドロキシエトキシ)-エタンスルホン酸ナトリウムに由来する 2 個の末端キャップ単位を含むオリゴマーにおけるようにテレフタロイル (T)、スルホイソフタロイル (S I P)、オキシエチレンオキシおよびオキシ-1, 2-プロピレンオキシ (E G / P G) 単位を含み且つ好ましくは末端キャップ (C A P)、好ましくは変性イセチオネートを末端基とする実験式 (C A P)<sub>2</sub> (E G / P G)<sub>5</sub> (T)<sub>5</sub> (S I P)<sub>1</sub> を有するオリゴマーである。前記 S R A は、好ましくは、オリゴマーの 0. 5 ～ 2 0 重量%の結晶化度減少安定剤、例えば、直鎖ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどの陰イオン界面活性剤またはキシレンスルホネート、クメンスルホネート、およびトルエンスルホネートまたはそれらの混合物から選ばれるメンバー (これらの安定剤または変性剤はすべて 1 9 9 5 年 5 月 1 6 日発行のゴッセリンク、パン、ケレットおよびホルの米国特許第 5, 4 1 5, 8 0 7 号明細書に教示のように合成容器に導入する) を更に含む。前記 S R A に好適

な単量体としては、2-(2-ヒドロキシエトキシ)-エタンスルホン酸ナトリウム、DMT、ジメチル-5-スルホイソフタル酸ナトリウム、EGおよびPGが挙げられる。

なお別の群の好ましいSRAは、(1)(a)ジヒドロキシルホネート、ポリヒドロキシルホネート、少なくとも三官能性である単位（それによってエステル結合が形成されて分枝オリゴマー主鎖を生ずる）、およびそれらの組み合わせからなる群から選ばれる少なくとも1個の単位、(b)テレフタロイル部分で

ある少なくとも1個の単位、および(c)1,2-オキシアルキレンオキシ部分である少なくとも1個の未スルホン化単位を含む主鎖、および(2)非イオンキャップ化単位、陰イオンキャップ化単位、例えば、アルコキシ化イセチオネート、好ましくはエトキシ化イセチオネート、アルコキシ化プロパンスルホネート、アルコキシ化プロパジスルホネート、アルコキシ化フェノールスルホネート、スルホアロイル誘導体およびそれらの混合物から選ばれる1個以上のキャップ化単位を含むオリゴマーエステルである。実験式

$$\{(CAP)_x(EG/PG)_y(DEG)_y''(PEG)_y'''(T)_z(SIP)_z'(SEG)_q(B)_m\}$$

〔式中、CAP、EG/PG、PEG、TおよびSIPは上に定義の通りであり、(DEG)はジ(オキシエチレン)オキシ単位を表わし、(SEG)はグリセリンのスルホエチルエーテルから誘導される単位および関連部分単位を表わし、

(B)は少なくとも三官能性である分枝単位（それによってエステル結合が形成されて分枝オリゴマー主鎖を生ずる）を表わし、xは約1～約12であり、y'は約0.5～約25であり、y''は0～約12であり、y'''は0～約10であり、y'+y''+y'''は合計で約0.5～約25であり、zは約1.5～約25であり、z'は0～約12であり；z+z'は合計で約1.5～約25であり、qは約0.05～約12であり；mは約0.01～約10であり、x、y'、y''、y'''、z、z'、qおよびmは前記エステル1モル当たりの対応単位の平均モル数を表わし、前記エステルは分子量約500～約5,000を有する）

のエステルが好ましい。

前記エステルに好ましいSEGおよびCAP単量体としては、2-(2,3-ジヒドロキシプロポキシ)エタンスルホン酸Na(「SEG」)、2-{2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エタンスルホン酸Na(「SE3」)およびその同族体およびそれらの混合物およびアリルアルコールをエトキシ化しス

ルホン化する生成物が挙げられる。この種の好ましいSRAエステルとしては、適当なTi(IV)触媒を使用して2-{2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エタンスルホン酸ナトリウムおよび/または2-[2-{2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エトキシ]エタンスルホン酸ナトリウム、DMT、2-(2,3-ジヒドロキシプロポキシ)エタンスルホン酸ナトリウム、EG、およびPGをエステル交換しオリゴマー化する生成物が挙げられ且つ(CAP)2(T)5(EG/PG)1.4(SEG)2.5(B)0.13(式中、CAPは $(Na+O_3S[CH_2CH_2O]_{3.5})-$ であり、Bはグリセリンからの単位であり、EG/PGのモル比は完全な加水分解後に通常的气相色谱グラフィーによって測定して約1.7:1である)と示することができる。

追加の種類のSRAとしては、(I)高分子エステル構造を結合するためにジイソシアネートカップリング剤を使用した非イオンテレフタレート(ビオランド等の米国特許第4,201,824号明細書およびラガッセ等の米国特許第4,240,918号明細書参照)、および(II)末端ヒドロキシル基をトリメリト酸エステルに転化するために無水トリメリト酸を既知のSRAに加えることによって生成されたカルボキシレート末端基を有するSRAが挙げられる。触媒の適当な選択の場合に、無水トリメリト酸は、無水物結合の開きよりもむしろ無水トリメリト酸の単離カルボン酸のエステルを通して重合体の末端への結合を形成する。非イオンSRAまたは陰イオンSRAのいずれかは、エステル化できるヒドロキシル末端基を有する限り、出発物質として使用してもよい。タング等の米国特許第4,525,524号明細書参照。他の種類としては、(III)ウレタン結合種類のテレフタレートをベースとする陰イオンSRA(ビオランド等の米国特許第4,201,824号明細書参照)、(IV)非イオン重合体および陽イオ

ン重合体を含めてポリ（ビニルカプロラクタム）およびビニルピロリドンおよび／またはジメチルアミノエチルメタクリレートなどの単量体との関連共重合体（ラ

パート等の米国特許第 4, 579, 681 号明細書参照）、（V）アクリル系単量体をスルホン化ポリエステル上にグラフトすることによって生成されるグラフト共重合体（BASF からのソカラン型に加えて）が挙げられる。これらの SRA は、既知のセルロースエーテルと同様に防汚活性および汚れ再付着防止活性を有すると主張されている。ローナー・ポウレンク・ヘミーへの 1988 年の EP 第 279, 134 A 号明細書参照。なお他の種類としては、（VI）カゼインなどのタンパク質上へのアクリル酸、酢酸ビニルなどのビニル単量体のグラフト（BASF への EP 第 457, 205 A 号明細書（1991 年）および（VII）アジピン酸、カプロラクタム、およびポリエチレングリコールを縮合することによって製造されるポリエステルーポリアミド SRA（特にポリアミド布帛を処理するためのもの）（1974 年ユニリーバ NV に発行のベバン等の DE 第 2, 335, 044 号明細書参照）。他の有用な SRA は、米国特許第 4, 240, 918 号明細書、第 4, 787, 989 号明細書および第 4, 525, 524 号明細書に記載されている。

#### 漂白化合物－漂白剤および漂白活性化剤

本発明の洗剤組成物は、場合によって、漂白剤、または漂白剤と 1 種以上の漂白活性化剤とを含有する漂白組成物を含有してもよい。存在する時には、漂白剤は、特に布帛洗濯のために、洗剤組成物の約 0.05%～約 30%、より好ましくは約 1%～約 30%、最も好ましくは約 5%～約 20% の量であろう。存在するならば、漂白活性化剤の量は、典型的には、漂白剤と漂白活性化剤とを含む漂白組成物の約 0.1%～約 60%、より典型的には約 0.5%～約 40% であろう。

ここで使用する漂白剤は、布類クリーニング、硬質表面クリーニング、または今や既知であるか知られるようになる他のクリーニング目的で洗剤組成物に有用な漂白剤のいずれであることもできる。これらとしては、酸素漂白剤並びに他の

漂白剤が挙げられる。ペルボレート漂白剤、例えば、過ホウ酸ナトリウム（例えば、1水和物または4水和物）は、ここで使用できる。

制限なしに使用できる別のカテゴリーの漂白剤は、ペルカルボン酸漂白剤およびそれらの塩を包含する。この種の漂白剤の好適な例としては、モノペルオキシフタル酸マグネシウム6水和物、m-クロロ過安息香酸のマグネシウム塩、4-ノニルアミノ-4-オキソペルオキシ酪酸およびジペルオキシドデカンジオン酸が挙げられる。このような漂白剤は、1984年11月20日発行のハートマンの米国特許第4,483,781号明細書、1985年6月3日出願のバーンズ等の米国特許出願第740,446号明細書、1985年2月20日公開のバンクス等の欧州特許出願第0,133,354号明細書、および1983年11月1日発行のチャング等の米国特許第4,412,934号明細書に開示されている。高度に好ましい漂白剤としては、バーンズ等に1987年1月6日発行の米国特許第4,634,551号明細書に記載のような6-ノニルアミノ-6-オキソペルオキシカプロン酸も挙げられる。

過酸素漂白剤も、使用できる。好適な過酸素漂白化合物としては、炭酸ナトリウム過酸化水素化物および均等の「ペルカーボネート」漂白剤、ピロリン酸ナトリウム過酸化水素化物、尿素過酸化水素化物、および過酸化ナトリウムが挙げられる。ペルサルフェート漂白剤〔例えば、デュポンによって商業上生産されているオキシソ (OXONE)〕も、使用できる。

好ましいペルカーボネート漂白剤は、平均粒径約 $500\mu\text{m}$ ～約 $1,000\mu\text{m}$ を有する乾燥粒子（該粒子の約10重量%以下は約 $200\mu\text{m}$ より小さく且つ前記粒子の約10重量%以下は約 $1,250\mu\text{m}$ より大きい）からなる。場合によって、ペルカーボネートは、シリケート、ボレートまたは水溶性界面活性剤で被覆できる。ペルカーボネートは、FMC、ソルベイ、トーカイ・デンカなどの各種の商業的源から入手できる。

漂白剤の混合物も、使用できる。

過酸素漂白剤、ペルボレート、ペルカーボネートなどは、好ましくは、漂白活性化剤と組み合わせ、このことは漂白活性化剤に対応するペルオキシ酸の水溶液

中でのその場生成（即ち、洗浄プロセス時）をもたらす。活性化剤の各種の非限定例は、マオ等に 1990 年 4 月 10 日発行の米国特許第 4, 915, 854 号明細書および米国特許第 4, 412, 934 号明細書に開示されている。ノナノイルオキシベンゼンスルホネート（NOBS）およびテトラアセチルエチレンジアミン（TAED）活性化剤が典型であり且つそれらの混合物も使用できる。ここで有用な他の典型的な漂白剤および活性化剤については米国特許第 4, 634, 551 号明細書も参照。

高度に好ましいアミド誘導漂白活性化剤は、式

$$R^1 N(R^5) C(O) R^2 C(O) L \text{ または }$$

$$R^1 C(O) N(R^5) R^2 C(O) L$$

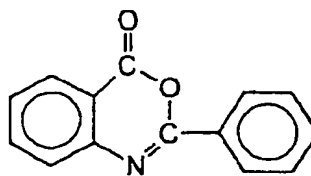
（式中、 $R^1$  は炭素数約 6 ～ 約 12 のアルキル基であり、 $R^2$  は炭素数 1 ～ 約 6 のアルキレンであり、 $R^5$  は H または炭素数約 1 ～ 約 10 のアルキル、アリールまたはアルカリールであり、L は好適な離脱基である）

のものである。離脱基は、過加水分解陰イオンによる漂白活性化剤上への求核攻撃の結果として漂白活性化剤から置換される基である。好ましい離脱基は、フェニルスルホネートである。

前記式の漂白活性化剤の好ましい例としては、米国特許第 4, 634, 551 号明細書（ここに参考文献として編入）に記載のような（6-オクタンアミドカプロイル）オキシベンゼンスルホネート、（6-ノナンアミドカプロイル）オキシベンゼンスルホネート、（6-デカンアミドカプロイル）オキシベンゼンスルホネート、およびそれらの混合物が挙げられる。

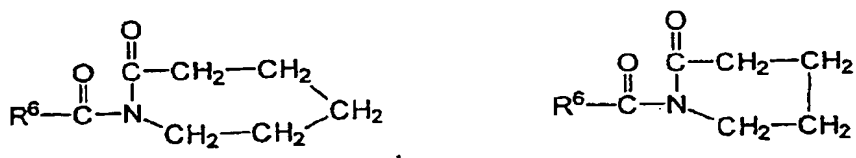
別の種類の漂白活性化剤は、1990 年 10 月 30 日発行のホッジ等の米国特

許第 4, 966, 723 号明細書（ここに参考文献として編入）に開示のベンゾキサジン型の活性剤からなる。ベンゾキサジン型の高度に好ましい活性化剤は、式



のものである。

なお別の種類の好ましい漂白活性化剤としては、アシルラクタム活性化剤、特に式



(式中、 $R^6$  はHまたは炭素数 1 ～約 12 のアルキル、アリール、アルコキシアリール、またはアルカリール基である)

のアシルカプロラクタムおよびアシルバレロラクタムが挙げられる。高度に好ましいラクタム活性化剤としては、ベンゾイルカプロラクタム、オクタノイルカプロラクタム、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルカプロラクタム、ノナノイルカプロラクタム、デカノイルカプロラクタム、ウンデセノイルカプロラクタム、ベンゾイルバレロラクタム、オクタノイルバレロラクタム、デカノイルバレロラクタム、ウンデセノイルバレロラクタム、ノナノイルバレロラクタム、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルバレロラクタムおよびそれらの混合物が挙げられる。

過ホウ酸ナトリウムに吸着されたベンゾイルカプロラクタムを含めたアシルカプロラクタムを開示しているサンダーソンに 1985 年 10 月 8 日発行の米国特許第 4, 545, 784 号明細書（ここに参考文献として編入）も参照。

酸素漂白剤以外の漂白剤も、技術上既知であり且つここで利用できる。特定の興味がある 1 つの種類の非酸素漂白剤としては、光活性化漂白剤、例えば、スルホン化亜鉛フタロシアニンおよび／またはアルミニウムフタロシアニンが挙げられる。ホルコムベ等に 1977 年 7 月 5 日発行の米国特許第 4, 033, 718

号明細書参照。使用するならば、洗剤組成物は、典型的には、このような漂白剤、特にスルホン化亜鉛フタロシアニン約0.025～約1.25重量%を含有するであろう。

所望ならば、漂白化合物は、マンガン化合物によって触媒できる。このような化合物は、技術上周知であり、例えば、米国特許第5,246,621号明細書、米国特許第5,244,594号明細書、米国特許第5,194,416号明細書、米国特許第5,114,606号明細書、および欧州特許出願公開第549,271A1号明細書、第549,272A1号明細書、第544,440A2号明細書および第544,490A1号明細書に開示のマンガンをベースとする触媒が挙げられる。これらの触媒の好ましい例としては、 $Mn^{IV}_2(u-O)_3(1,4,7\text{-トリメチル-}1,4,7\text{-トリアザシクロノナン})_2(PF_6)_2$ 、 $Mn^{III}_2(u-O)_1(u-OAc)_2(1,4,7\text{-トリメチル-}1,4,7\text{-トリアザシクロノナン})_2-(ClO_4)_2$ 、 $Mn^{IV}_4(u-O)_6(1,4,7\text{-トリアザシクロノナン})_4-(ClO_4)_4$ 、 $Mn^{III}Mn^{IV}_4(u-O)_1(u-OAc)_2(1,4,7\text{-トリメチル-}1,4,7\text{-トリアザシクロノナン})_2-(ClO_4)_3$ 、 $Mn^{IV}(1,4,7\text{-トリメチル-}1,4,7\text{-トリアザシクロノナン})-(OCH_3)_3(PF_6)$ 、およびそれらの混合物が挙げられる。他の金属をベースとする漂白触媒としては、米国特

許第4,430,243号明細書および米国特許第5,114,611号明細書に開示のものが挙げられる。マンガンを各種の錯体配位子と併用して漂白を高めることも、下記の米国特許に報告されている：第4,728,455号明細書、第5,284,944号明細書、第5,246,612号明細書、第5,256,779号明細書、第5,280,117号明細書、第5,274,147号明細書、第5,153,161号明細書、第5,227,084号明細書。

實際上、限定せずに、本発明の組成物および方法は、水性洗浄液中に活性漂白触媒種少なくとも1部／千万程度を与えるように調整でき且つ好ましくは洗濯液中に触媒種約0.1ppm～約700ppm、より好ましくは約1ppm～約500ppmを与えるであろう。

洗剤組成物で有用な各種の他の成分、例えば、他の活性成分、担体、ハイドロトロープ、加工助剤、染料または顔料、香料、液体処方物用溶媒、固形組成物用固体充填剤などが、本組成物に配合できる。高起泡が望まれるならば、 $C_{10} \sim C_{16}$  アルカノールアミドなどの増泡剤は、組成物に、典型的には 1%～10%の量で配合できる。 $C_{10} \sim C_{14}$  モノエタノールおよびジエタノールアミドは、典型的な種類のこのような増泡剤を例示する。このような増泡剤を前記アミノキシド、ベタイン、スルタインなどの高起泡性補助界面活性剤と併用することも、有利である。所望ならば、 $MgCl_2$ 、 $MgSO_4$  などの可溶性マグネシウム塩は、追加の泡を与え且つグリース除去性能を高めるために典型的には 0.1%～2%の量で添加できる。

本組成物で使用する各種の洗剤成分は、場合によって、前記成分を多孔性疎水性基体上に吸収し、次いで、前記基体を疎水性コーティングで被覆することによって更に安定化できる。好ましくは、洗剤成分は、多孔性基体に吸収する前に界面活性剤と混合する。使用中、洗剤成分は、水性洗浄液中で基体から放出され、そこで所期の洗浄機能を遂行する。

この技術をより詳細に例示するために、多孔性疎水性シリカ〔デグッサの商標シパーナット (SIPERNAT) D10〕は、 $C_{13} \sim C_{15}$  エトキシ化アルコール (EO7) 非イオン界面活性剤 3%～5%を含有するタンパク分解酵素溶液と混合する。典型的には、酵素／界面活性剤溶液は、シリカの重量の 2.5 倍である。得られた粉末は、攪拌下にシリコン油 (500～12,500 の範囲内の各種のシリコン油粘度が使用できる) に分散する。得られたシリコン油分散液は、乳化するか、他の方法で最終洗剤マトリックスに加える。この手段によって、前記酵素、漂白剤、漂白活性化剤、漂白触媒、光活性剤、染料、蛍光剤、布帛コンディショナー、加水分解性界面活性剤などの成分は、液体洗濯洗剤組成物を含めて洗剤で使用するために「保護」できる。

液体洗剤組成物は、担体として水および他の溶媒を含有できる。メタノール、エタノール、プロパノール、およびイソプロパノールによって例証される低分子量第一級または第二級アルコールが、好適である。一価アルコールが界面活性剤

を可溶化するのに好ましいが、ポリオール、例えば、2～約6個の炭素原子および2～約6個のヒドロキシ基を含有するもの（例えば、1, 3-プロパンジオール、エチレングリコール、グリセリン、および1, 2-プロパンジオール）も、使用できる。組成物は、このような担体5%～90%、典型的には10%～50%を含有してもよい。

本発明の洗剤組成物は、好ましくは、水性クリーニング操作での使用時に、洗浄水がpH約6.5～約11、好ましくは約7.5～10.5を有するように処方するであろう。粒状洗濯製品は、典型的には、pH 9～11である。pHを推奨使用レベルで制御するための技術は、緩衝剤、アルカリ、酸などの使用を包含し、当業者に周知である。

### 酵素

酵素は、布類などの表面からのタンパク質をベースとするしみ、炭水化物をベースとするしみ、またはトリグリセリドをベースとするしみの除去、逃避染料移動の防止（例えば、洗濯において）および布帛復元を含めて各種の目的で、本発明の洗剤組成物に配合できる。好適な酵素としては、いかなる好適な起源、例えば、植物、動物、細菌、真菌および酵母起源のプロテアーゼ、アミラーゼ、リパーゼ、セルラーゼ、ペルオキシダーゼ、およびそれらの混合物が挙げられる。好ましい選択は、因子、例えば、pH活性および／または安定性最適条件、熱安定性、活性洗剤、ビルダーなどに対する安定性によって影響される。この点で、細菌または真菌酵素、例えば、細菌アミラーゼおよびプロテアーゼ、および真菌セルラーゼが、好ましい。

ここで使用する「洗剤酵素」は、洗濯、硬質表面クリーニングまたはパーソナルケア洗剤組成物中でクリーニング、しみ抜きまたは他の点で有益な効果を有する酵素を意味する。好ましい洗剤酵素は、プロテアーゼ、アミラーゼ、リパーゼなどのヒドロラーゼである。洗濯目的に好ましい酵素としては、限定せずに、プロテアーゼ、セルラーゼ、リパーゼおよびペルオキシダーゼが挙げられる。

酵素は、通常、洗剤または洗剤添加剤組成物に「クリーニング有効量」を与えるのに十分な量で配合する。「クリーニング有効量」なる用語は、布帛などの基

体上でクリーニング、しみ抜き、汚れ除去、増白、脱臭、または鮮度改良効果を生ずることができるいかなる量も意味する。現在市販の製剤の実用に関しては、典型的な量は、洗剤組成物 1 g 当たり活性酵素約 5 mg まで（重量）、より典型的には 0.01 mg～3 mg である。換言すれば、本組成物は、典型的には、市販の酵素製剤 0.001～5 重量%、好ましくは 0.01～1 重量%を含むであろう。プロテアーゼ酵素は、通常、このような市販の製剤に組成物 1 g 当たり 0.005～0.1 アンソン (Anson) 単位 (AU) の活性を与えるのに十分な量で存在する。或る洗剤の場合には、非触媒活性物質の合計量を最小限にし、それによって斑点形成／フィルム形成または他の最終結果を改善するために、市販の

製剤の活性酵素含量を増大することが望ましいことがある。また、より多い活性成分量は、高濃縮洗剤処方物で望ましいことがある。

プロテアーゼの好適な例は、枯草菌および *B. licheniformis* の特定の菌株から得られるズブチリシンである。1 つの好適なプロテアーゼは、デンマークのノボ・インダストリーズ A/S（以下「ノボ」）によって開発され且つエスペラーゼ (ESPERASE®) として販売されている 8～12 の pH 範囲全体にわたって最大活

性を有するバチルス菌の菌株から得られる。この酵素および類似の酵素の調製は、ノボへの英国特許第 1, 243, 784 号明細書に記載されている。他の好適なプロテアーゼとしては、ノボからのアルカラーゼ (ALCALASE®) およびサビナーゼ (SAVINASE®) およびオランダのインターナショナル・バイオーシンセティックス・インコーポレーテッドからのマキサターゼ (MAXATASE®) 並びに 1985

年 1 月 9 日公開の EP 第 130, 756 A 号明細書に開示のようなプロテアーゼ A および 1987 年 4 月 28 日公開の EP 第 303, 761 A 号明細書および 1985 年 1 月 9 日公開の EP 第 130, 756 A 号明細書に開示のようなプロテアーゼ B が挙げられる。ノボへの WO 第 9318140 A 号明細書に記載の *Bacillus* sp. NCIMB 40338 からの高 pH プロテアーゼも参照。プロテアーゼ、1 種以上の他の酵素、および可逆プロテアーゼ抑制剤を含む酵素洗剤は、ノボ

へのWO第9203529A号明細書に記載されている。他の好ましいプロテアーゼとしては、プロクター・エンド・ギャンブルへのWO第9510591A号明細書のものが挙げられる。望まれる時には、減少された吸着および増大された加水分解を有するプロテアーゼは、プロクター・エンド・ギャンブルへのWO第9507791号明細書に記載のように入手できる。ここで好適な洗剤用組換えトリプシン様プロテアーゼは、ノボへのWO第9425583号明細書に記載されている。

より詳細には、特に好ましいプロテアーゼ（「プロテアーゼD」と称する）は、

ゲネンコル・インターナショナルによる1995年4月20日公開のWO第95/10615号明細書に記載のように*Bacillus amyloliquefaciens subtilisin*の番号付けに従って+76位に等価のカルボニルヒドロラーゼ中の位置で（好ましくはまた+99、+101、+103、+104、+107、+123、+27、+105、+109、+126、+128、+135、+156、+166、+195、+197、+204、+206、+210、+216、+217、+218、+222、+260、+265、および/または+274からなる群から選ばれるものに等価の1個以上のアミノ酸残基位置との組み合わせで）複数のアミノ酸残基の代わりに異なるアミノ酸を使用することによって前駆物質カルボニルヒドロラーゼから誘導される自然では見出されないアミノ酸配列を有するカルボニルヒドロラーゼ変異体である。

有用なプロテアーゼは、PCT刊行物：ザ・プロクター・エンド・ギャンブル・カンパニーによる1995年11月9日公開のWO第95/30010号明細書、ザ・プロクター・エンド・ギャンブル・カンパニーによる1995年11月9日公開のWO第95/30011号明細書、ザ・プロクター・エンド・ギャンブル・カンパニーによる1995年11月9日公開のWO第95/29979号明細書にも記載されている。

ここで好適なアミラーゼとしては、例えば、ノボへの英国特許第1,296,839号明細書に記載の $\alpha$ -アミラーゼ、インターナショナル・バイオーシンセ

ティックス・インコーポレーテッド製のラピダーゼ (RAPIDASE®)、およびノボ製のターマミル (TERMAMYL®) が挙げられる。ノボからのフンガミル (FUNGAMYL®) が、特に有用である。改善された安定性、例えば、酸化安定性の

ための酵素の工学は、既知である。例えば、J. Biological Chem., 第 2 6 0 巻第 1 1 号、1 9 8 5 年 6 月、第 6 5 1 8 頁～第 6 5 2 1 頁参照。本組成物の或る好ましい態様は、1 9 9 3 年に商業的に使用されているターマミルの対照点に対

して測定して洗剤中で改善された安定性、特に改善された酸化安定性を有するアミラーゼを使用できる。本発明のこれらの好ましいアミラーゼは、最小限、酸化安定性、例えば、pH 9～10で緩衝液中の過酸化水素／テトラアセチルエチレンジアミンに対する酸化安定性、熱安定性、例えば、約 6 0℃などの普通の洗浄温度での熱安定性、またはアルカリ安定性、例えば、pH 約 8～約 11でのアルカリ安定性の 1 個以上（前記対照点アミラーゼと比較して測定）の測定可能な改良によって特徴づけられる「安定性増進」アミラーゼであろうという特徴を共有する。安定性は、技術上開示の技術的試験のいずれかを使用して測定できる。例えば、WO 第 9 4 0 2 5 9 7 号明細書に開示の文献参照。安定性増進アミラーゼは、ノボまたはゲネンコル・インターナショナルから得ることができる。本発明の 1 つの種類の高度に好ましいアミラーゼは、1 種、2 種または多数のアミラーゼ菌株が即時前駆物質であるかどうかに関係なく *Bacillus* アミラーゼ、特に *Bacillus*  $\alpha$ -アミラーゼの 1 種以上から部位特異的突然変異誘発を使用して誘導される属性の共有を有する。前記対照アミラーゼと比較して酸化安定性増進アミラーゼは、特に本発明の漂白洗剤組成物、より好ましくは酸素漂白洗剤組成物（塩素漂白とは別個）で、使用するのに好ましい。このような好ましいアミラーゼとしては、(a) アラニンまたはトレオニン（好ましくはトレオニン）を使用してターマミル®として既知の *B. licheniformis*  $\alpha$ -アミラーゼの 1 9 7 位に置かれたメチオニン残基の置換を施した突然変異体、または同様の親アミラーゼの相同位置変種、例えば、*B. amyloliquefaciens*、*B. subtilis*、または *B. stearothermophilus*によって更に例示のような 1 9 9 4 年 2 月 3 日公開のノボの前に編

入のWO第9402597号明細書に係るアミラーゼ；(b) C. ミチンソンにより1994年3月13～17日の207回アメリカン・ケミカル・ソサエティー・ナショナル・ミーティングで提示の論文「酸化抵抗性 $\alpha$ -アミラーゼ」でゲネンコル・インターナショナルによって記載のような安定性増進アミラーゼ

(その中で自動皿洗い洗剤中の漂白剤は、 $\alpha$ -アミラーゼを不活性化するが、改善された酸化安定性アミラーゼはゲネンコルによってB. licheniformis NCIB 8061から產生されることが認められた。メチオニン(Me t)は、最も変性されるらしい残基であると同定された。Me tは、一度に8、15、197、256、304、366および438位で置換されて特定の突然変異体をもたらし、M197LおよびM197Tが特に重要であり、M197T変異体

が最も安定な発現変異体である。安定性は、カスケード(CASCADE®) およびサンライト(SUNLIGHT®) 中で測定した) が挙げられ；(c) ここで特に好ましいア

ミラーゼとしては、WO第9510603A号明細書に記載され且つ譲受人ノボからドゥラミル(DURAMYL®) として入手できる即時親中に追加の修飾を有するア

ミラーゼ変異体が挙げられる。他の特に好ましい酸化安定性増進アミラーゼとしては、ゲネンコル・インターナショナルへのWO第9418314号明細書およびノボへのWO第9402597号明細書に記載のものが挙げられる。他の酸化安定性増進アミラーゼは、例えば、既知のキメラ、ハイブリッドまたは単純な突然変異体親形の入手可能なアミラーゼから部位特異的突然変異誘発によって誘導するように使用できる。他の好ましい酵素修飾は、アクセス可能である。ノボへのWO第9509909A号明細書参照。

本発明で利用できるセルラーゼとしては、細菌セルラーゼと真菌セルラーゼとの両方が挙げられる(好ましくは、5～9.5のpH最適条件を有する)。

1984年3月6日発行のバーベスゴード等の米国特許第4,435,307号明細書は、Humicola insolens またはHumicola菌株DSM1800またはアエロモナス属に属するセルラーゼ212産生真菌からの好適な真菌セルラーゼ、およ

びマリン軟体動物 (*Dolabella Auricula Solander*) の肝臓から抽出されるセルラーゼを開示している。また、好適なセルラーゼは、英国特許第2,075,028号明細書、英国特許第2,095,275号明細書およびDE-OS第2,

247,832号明細書に開示されている。ケアザイム (CAREZYME®) (ノボ)

が特に有用である。ノボへのWO第9117243号明細書も参照。

好適なリパーゼ酵素としては、英国特許第1,372,034号明細書に開示のような *Pseudomonas stutzeri* ATCC 19,154 などの *Pseudomonas* 群の微生物によって産生されるものが挙げられる。1978年2月24日公開の特開昭53-20487号公報中のリパーゼも参照。このリパーゼは、日本の名古屋の天野製薬株式会社から商品名リパーゼP「アマノ (Amano)」または「アマノール P」で入手できる。他の好適な市販のリパーゼとしては、アマノールCES、*Chromobacter viscosum*、例えば、日本の田方の東洋醸造株式会社からの *Chromobacter viscosum* var. *lipolyticum* NRRL B3673からのリパーゼ；米国のU.S. バイオケミカル・コーポレーションおよびオランダのディソイント・カンパニーからの *Chromobacter viscosum* リパーゼ、および *Pseudomonas gladioli* からのリパーゼが挙げられる。*Humicola lanuginosa* に由来し且つノボから市販されているリポラーゼ (LIPOLASE®) 酵素 (EP第341,947号明細書も参照) は、ここで使用するのに好ましいリパーゼである。ペルオキシダーゼ酵素に対して安定化されたリパーゼおよびアミラーゼ変異体は、ノボへのWO第9414951A号明細書に記載されている。WO第9205249号明細書およびRD第94359044号明細書も参照。

ここで使用するのに好適なクチナーゼ酵素は、ゲネンコルへのWO第8809367A号明細書に記載されている。

ペルオキシダーゼ酵素は、「溶液漂白」または洗浄操作時に基体から除去された染料または顔料を洗浄液に存在する他の基体に移動するのを防止するために、酸素源、例えば、ペルカーボネート、ペルボレート、過酸化水素などと併用してもよい。既知のペルオキシダーゼ酵素としては、ホースラディッシュ・ペルオキ

シダーゼ、リグニナーゼ、およびハロペルオキシダーゼ、例えば、クロロペルオ

キシダーゼおよびプロモペルオキシダーゼが挙げられる。ペルオキシダーゼ含有洗剤組成物は、ノボに1989年10月19日公開のWO第89099813A号明細書およびノボへのWO第8909813A号明細書に開示されている。

広範囲の酵素物質および合成洗剤組成物への配合手段も、ゲネンコル・インターナショナルへのWO第9307263A号明細書およびWO第9307260A号明細書、ノボへのWO第8908694A号明細書、およびマッカティー等に1971年1月5日発行の米国特許第3,553,139号明細書に開示されている。酵素は、更に、1978年7月18日発行のブレース等の米国特許第4,101,457号明細書および1985年3月26日発行のヒューズの米国特許第4,507,219号明細書に開示されている。液体洗剤処方物に有用な酵素物質およびこのような処方物への配合法は、1981年4月14日発行のホラ等の米国特許第4,261,868号明細書に開示されている。洗剤で使用するための酵素は、各種の技術によって安定化できる。酵素安定化技術は、ジェッジ等に1971年8月17日発行の米国特許第3,600,319号明細書、1986年10月29日公開のベネガスのEP第199,405号明細書およびEP第200,586号明細書に開示され且つ例証されている。また、酵素安定化系は、例えば、米国特許第3,519,570号明細書に記載されている。プロテアーゼ、キシラナーゼおよびセルラーゼを与える有用な*Bacillus* sp. AC13は、ノボへのWO第9401532A号明細書に記載されている。

#### 酵素安定化系

本発明の酵素含有組成物、例えば、限定せずに、液体組成物は、酵素安定化系約0.001～約10重量%、好ましくは約0.005～約8重量%、最も好ましくは約0.01～約6重量%を含んでもよい。酵素安定化系は、洗剤酵素と相容性であるいかなる安定化系であることもできる。このような系は、他の処方物活性成分によって固有に与えることができ、または、例えば、処方業者により、

または洗剤の準備のできた酵素 (detergent-ready enzyme) の製造業者により別

個に添加できる。このような安定化系は、例えば、カルシウムイオン、ホウ酸、プロピレングリコール、短鎖カルボン酸、ボロン酸、およびそれらの混合物からなることができ且つ洗剤組成物の種類および物理的形に応じて異なる安定化問題を扱うように設計される。

1つの安定化アプローチは、水溶性カルシウムイオン源および／または水溶性マグネシウムイオン源を完成組成物で使用する（このことはこのようなイオンを酵素に与える）である。カルシウムイオンは、一般に、マグネシウムイオンより有効であり且つ1種のための陽イオンを使用すべきであるならば、ここで好ましい。変更は配合する酵素の数、種類および量を含めた因子に応じて可能であるが、典型的な洗剤組成物、特に液体洗剤組成物は、完成洗剤組成物1リットル当たり約1～約30ミリモル、好ましくは約2～約20ミリモル、より好ましくは約8～約12ミリモルのカルシウムイオンを含むであろう。好ましくは、水溶性カルシウム塩またはマグネシウム塩、例えば、塩化カルシウム、水酸化カルシウム、ギ酸カルシウム、リンゴ酸カルシウム、マレイン酸カルシウム、水酸化カルシウムおよび酢酸カルシウム、より一般に、硫酸カルシウムまたは例示のカルシウム塩に対応するマグネシウム塩も、使用してもよい。更に増大量のカルシウムおよび／またはマグネシウムは、勿論、例えば、或る種の界面活性剤のグリースカット作用を促進するために有用であることがある。

別の安定化アプローチは、ボレート種の使用による。セバーソンの米国特許第4, 537, 706号明細書参照。より典型的にはホウ酸または他のボレート化合物、例えば、ホウ砂またはオルトボレート約3重量%までの量が液体洗剤用途に好適であるが、ボレート型安定剤は、使用する時には、組成物の10%までまたはそれ以上の量であってもよい。置換ホウ酸、例えば、フェニルボロン酸、ブタンボロン酸、p-ブロモフェニルボロン酸などは、ホウ酸の代わりに使用でき

且つ洗剤組成物中の減少量の合計ホウ素は、このような置換ホウ素誘導体の使用によって可能であることがある。

或るクリーニング組成物の安定化系は、多くの給水に存在する塩素漂白剤種が特にアルカリ性条件下で酵素を攻撃し且つ不活性化するのを防止するために加え

る塩素漂白剤捕捉剤 0 ～ 約 1 0 重量%、好ましくは約 0. 0 1 ～ 約 6 重量%を更に含んでもよい。水中の塩素量は、少ないことがあり、典型的には約 0. 5 p p m ～ 約 1. 7 5 p p m の範囲内であることがあるが、例えば、布帛洗浄時に酵素と接触する水の合計容量中の有効塩素は、比較的多いことがあり、従って、使用中の塩素に対する酵素安定性は、時々問題である。塩素漂白剤と反応する能力を有するペルボレートまたはペルカーボネートは、本組成物の或るものに安定化系とは別個に考えられる量で存在してもよいので、塩素に対する追加の安定剤の使用は、最も一般に、必須ではないことがある（改善された結果がそれらの使用から得ることができることがあるが）。好適な塩素捕捉剤陰イオンは、広く既知であり且つ容易に入手でき、且つ使用するならば、サルファイト、ビスルファイト、チオサルファイト、チオサルフェート、ヨードライドなどと共にアンモニウム陽イオンを含有する塩であることができる。カルバメート、アスコルベートなどの酸化防止剤、エチレンジアミン四酢酸（E D T A）、そのアルカリ金属塩、モノエタノールアミン（M E A）などの有機アミン、およびそれらの混合物は、同様に使用できる。同様に、特殊な酵素抑制系は、異なる酵素が最大の相容性を有するように配合できる。ビスルフェート、ニトレート、クロリド、過ホウ酸ナトリウム 4 水和物、過ホウ酸ナトリウム 1 水和物、過炭酸ナトリウムなどの過酸化水素源、並びにホスフェート、縮合ホスフェート、アセテート、ベンゾエート、サイトレート、ホルメート、ラクテート、マレート、タルトレート、サリチレートなどの他の通常の捕捉剤およびそれらの混合物も、所望ならば、使用できる。一般に、塩素捕捉剤機能は、より良く認識された機能で別個に記載の成分（例え

ば、過酸化水素源）によって遂行できるので、その機能を所望の程度遂行する化合物が本発明の酵素含有態様から不在でない限り、別個の塩素捕捉剤を加えるという絶対要件はない。その時でさえ、捕捉剤は、最適の結果のためにだけ加える。更に、処方業者は、使用するならば他の反応性成分と処方時に主として不相容性である酵素捕捉剤または安定剤の使用を回避する際に化学者の通常の熟練を行うであろう。アンモニウム塩の使用に関連して、このような塩は、洗剤組成物と単純に混合できるが、貯蔵時に水を吸着し且つ／またはアンモニアを遊離する傾

向がある。従って、このような物質は、存在するならば、望ましくは粒子、例えば、バギンスキー等の米国特許第 4, 6 5 2, 3 9 2 号明細書に記載のものの中で保護する。

本組成物は、場合によって、クリーニング性能、被クリーニング基体の処理を助長するか高めるために、または洗剤組成物の美観を修正するために 1 種以上の他の洗剤補助物質または他の物質（例えば、香料、着色剤、染料等）も包含できる。下記のものは、このような補助物質の実例である。

### ビルダー

洗浄性ビルダーは、場合によって、鉱物硬度を制御するのを助長するために本組成物に配合できる。無機並びに有機ビルダーが使用できる。ビルダーは、典型的には、粒子汚れの除去を助長するために布帛洗濯組成物に使用される。

ビルダーの量は、組成物の最終用途および所望の物理的形に応じて広く変化できる。存在する時には、組成物は、典型的にはビルダー少なくとも約 1 % を含むであろう。液体処方物は、典型的には洗浄性ビルダー約 5 ～約 5 0 重量%、より典型的には約 5 ～約 3 0 重量%を含む。粒状処方物は、典型的には洗浄性ビルダー約 1 0 ～約 8 0 重量%、より典型的には約 1 5 ～約 5 0 重量%を含む。しかしながら、より少ないか多い量のビルダーは、排除することを意味しない。

無機または P 含有洗浄性ビルダーとしては、限定せずに、ポリリン酸（トリポリホスフェート、ピロホスフェート、およびガラス状高分子メタホスフェートによって例証）、ホスホン酸、フィチン酸、ケイ酸、炭酸（重炭酸およびセスキ炭酸を含めて）、硫酸、およびアルミノケイ酸のアルカリ金属塩、アンモニウム塩およびアルカノールアンモニウム塩が挙げられる。しかしながら、非ホスフェートビルダーは、若干の場所で必要とされる。重要なことに、本組成物は、驚異的なことに、サイトレートなどのいわゆる「弱い」ビルダー（ホスフェートと比較して）の存在下またはゼオライトまたは層状シリケートビルダーの場合に生ずることがあるいわゆる「ビルダー不足」状況下でさえよく機能する。

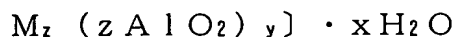
シリケートビルダーの例は、アルカリ金属ケイ酸塩、特に  $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$  比 1. 6 : 1 から 3. 2 : 1 を有するものおよび層状シリケート、例えば、H. P

リックに1987年5月12日発行の米国特許第4,664,839号明細書に記載の層状ケイ酸ナトリウムである。NaSKS-6は、ヘキストによって市販されている結晶性層状シリケートの商標である（通常ここで「SKS-6」と略称）。ゼオライトビルダーと異なり、NaSKS-6シリケートビルダーは、アルミニウムを含有しない。NaSKS-6は、層状シリケートの $\delta$ -Na<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>形態を有する。それは、独国特許DE-A第3,417,649号明細書およびDE-A第3,742,043号明細書に記載の方法などの方法によって製造できる。SKS-6は、ここで使用するのに高度に好ましい層状シリケートであるが、他のこのような層状シリケート、例えば、一般式NaMSi<sub>x</sub>O<sub>2x+1</sub>・yH<sub>2</sub>O（式中、Mはナトリウムまたは水素であり、xは1.9~4、好ましくは2の数であり、yは0~20、好ましくは0の数である）を有するものは、ここで使用できる。ヘキストからの各種の他の層状シリケートとしては、 $\alpha$ 、 $\beta$ および $\gamma$ 形としてのNaSKS-5、NaSKS-7およびNaSKS-11が挙げられる。前記のように、 $\delta$ -Na<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>（NaSKS-6形）が、ここで使用するのに最も好ましい。他のシリケート、

例えば、ケイ酸マグネシウムも有用であることもあり、それらは粒状処方物でばりばりさ付与剤として、酸素漂白剤用安定剤として、そして制泡系の成分として役立つことができる。

カーボネートビルダーの例は、1973年11月15日公開の独国特許出願第2,321,001号明細書に開示のようなアルカリ土類金属およびアルカリ金属の炭酸塩である。

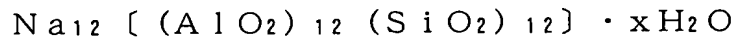
アルミノシリケートビルダーは、本発明で有用である。アルミノシリケートビルダーは、最も現在市販されているヘビーデューティー粒状洗剤組成物で大きい重要性を有し且つ液体洗剤処方物でも有意なビルダー成分であることもできる。アルミノシリケートビルダーとしては、実験式



（式中、zおよびyは少なくとも6の整数であり、z対yのモル比は1.0~約0.5の範囲内であり、xは約15~約264の整数である）

を有するものが挙げられる。

有用なアルミノシリケートイオン交換物質は、市販されている。これらのアルミノシリケートは、構造が結晶性または無定形であることができ且つ天然産アルミノシリケートであることができ、または合成的に誘導できる。アルミノシリケートイオン交換物質の製法は、1976年10月12日発行のクルメル等の米国特許第3,985,669号明細書に開示されている。ここで有用な好ましい合成結晶性アルミノシリケートイオン交換物質は、呼称ゼオライトA、ゼオライトP(B)、ゼオライトMAPおよびゼオライトXで入手できる。特に好ましい態様においては、結晶性アルミノシリケートイオン交換物質は、式



(式中、xは約20～約30、特に約27である)

を有する。この物質は、ゼオライトAとして既知である。脱水ゼオライト (x =

0～10) も、ここで使用してもよい。好ましくは、アルミノシリケートは、直径が約0.1～10 μmの粒径を有する。

本発明の目的で好適な有機洗浄性ビルダーとしては、限定せずに、各種のポリカルボキシレート化合物が挙げられる。ここで使用する「ポリカルボキシレート」は、複数のカルボキシレート基、好ましくは少なくとも3個のカルボキシレートを有する化合物を意味する。ポリカルボキシレートビルダーは、一般に、組成物に酸形で添加できるが、中和塩の形で添加できる。塩形で利用する時には、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩などのアルカリ金属塩、またはアルカノールアンモニウム塩が、好ましい。

ポリカルボキシレートビルダーには各種のカテゴリの有用物質が包含される。1つの重要なカテゴリのポリカルボキシレートビルダーは、1964年4月7日発行のベルグの米国特許第3,128,287号明細書および1972年1月18日発行のランベルチ等の米国特許第3,635,830号明細書に開示のようなオキシジスキネートを含めて、エーテルポリカルボキシレートを包含する。ブッシュ等に1987年5月5日発行の米国特許第4,663,071号明細書の「TMS/TDS」ビルダーも参照。また、好適なエーテルポリカルボキ

シレートとしては、環式化合物、特に脂環式化合物、例えば、米国特許第 3, 9 2 3, 6 7 9 号明細書、第 3, 8 3 5, 1 6 3 号明細書、第 4, 1 5 8, 6 3 5 号明細書、第 4, 1 2 0, 8 7 4 号明細書および第 4, 1 0 2, 9 0 3 号明細書に記載のものが挙げられる。

他の有用な洗浄性ビルダーとしては、エーテルヒドロキシポリカルボキシレート、無水マレイン酸とエチレンまたはビニルメチルエーテルとの共重合体、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン-2, 4, 6-トリスルホン酸、およびカルボキシメチルオキシコハク酸、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸などのポリ酢酸の各種のアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、並

びにメリト酸、コハク酸、オキシジコハク酸、ポリマレイン酸、ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボン酸、カルボキシメチルオキシコハク酸などのポリカルボキシレート、およびそれらの可溶性塩も挙げられる。

クエン酸系ビルダー、例えば、クエン酸およびその可溶性塩（特にナトリウム塩）は、更新可能な資源からの入手性および生分解性のためヘビーデューティー液体洗剤処方物に特定の重要性を有するポリカルボキシレートビルダーである。サイトレートは、特にゼオライトおよび／または層状シリケートビルダーとの組み合わせで、粒状組成物でも使用できる。オキシジスクシネートも、このような組成物および組み合わせで特に有用である。

また、1986年1月28日発行のブッシュの米国特許第4, 566, 984号明細書に開示の3, 3-ジカルボキシ-4-オキサー-1, 6-ヘキサンジオエートおよび関連化合物は、本発明の洗剤組成物で好適である。有用なコハク酸ビルダーとしては、C<sub>5</sub>～C<sub>20</sub>アルキルおよびアルケニルコハク酸およびそれらの塩が挙げられる。この種の特に好ましい化合物は、ドデセニルコハク酸である。スクシネートビルダーの特定例としては、コハク酸ラウリル、コハク酸ミリスチル、コハク酸パルミチル、コハク酸2-ドデセニル（好ましい）、コハク酸2-ペンタデセニルなどが挙げられる。コハク酸ラウリルは、この群の好ましいビルダーであり、1986年11月5日公開の欧州特許出願第86200690. 5/0, 200, 263号明細書に記載されている。

他の好適なポリカルボキシレートは、1979年3月13日発行のクラッチフィールド等の米国特許第4,144,226号明細書および1967年3月7日発行のディールの米国特許第3,308,067号明細書に開示されている。ディールの米国特許第3,723,322号明細書も参照。

脂肪酸、例えば、 $C_{12} \sim C_{18}$ モノカルボン酸も、組成物に単独または前記ビルダー、特にサイトレートおよび／またはスクシネートビルダーとの組み合わせで

配合して追加のビルダー活性を与えることができる。脂肪酸のこのような使用は、一般に、処方業者によって考慮すべきである起泡の減少を生ずるであろう。

リンをベースとするビルダーが使用できる状況下および特に手洗濯操作に使用する固形物の処方においては、周知のトリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、オルトリン酸ナトリウムなどの各種のアルカリ金属リン酸塩は、使用できる。ホスホネートビルダー、例えば、エタン-1-ヒドロキシー-1,1-ジホスホネートおよび他の既知のホスホネート（例えば、米国特許第3,159,581号明細書、第3,213,030号明細書、第3,422,021号明細書、第3,400,148号明細書および第3,422,137号明細書参照）も、使用できる。

#### キレート化剤

また、本発明の洗剤組成物は、1種以上の鉄および／またはマンガンキレート化剤を場合によって含有していてもよい。このようなキレート化剤は、以下に定義のようなアミノカルボキシレート、アミノホスホネート、多官能置換芳香族キレート化剤およびそれらの混合物からなる群から選ぶことができる。理論によって制限しようとはせずに、これらの物質の利益は、一部分、可溶性キレートの生成によって鉄およびマンガンイオンを洗浄液から除去する格別の能力によると考えられる。

任意のキレート化剤として有用なアミノカルボキシレートとしては、エチレンジアミンテトラアセテート、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミントリアセテート、ニトリロトリアセテート、エチレンジアミンテトラプロピオネート、トリエチレントトラアミンヘキサアセテート、ジエチレントリアミンペンタアセテート

ト、およびエタノールジグリシン、それらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、および置換アンモニウム塩およびそれらの混合物が挙げられる。メチルグリシン二酢酸 (MGDA) も、キレート化剤として使用するのに好適である。

また、アミノホスホネートは、少なくとも少量の合計リンが洗剤組成物で許される時には本発明の組成物でキレート化剤として使用するのに好適であり且つそれらの例としてはデクエスト (DEQUEST) としてエチレンジアミンテトラキス (メチレンホスホネート) が挙げられる。好ましくは、これらのアミノホスホネートは、約 6 個より多い炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル基を含有しない。

また、多官能置換芳香族キレート化剤は、本組成物で有用である。コナー等に 1974 年 5 月 21 日発行の米国特許第 3,812,044 号明細書参照。酸形のこの種の好ましい化合物は、1,2-ジヒドロキシー-3,5-ジスルホベンゼンなどのジヒドロキシジスルホベンゼンである。

ここで使用するのに好ましい生分解性キレート化剤は、ハートマンおよびパーキンスに 1987 年 11 月 3 日発行の米国特許第 4,704,233 号明細書に記載のようなエチレンジアミンジスクシネート (「EDDS」)、特に〔S,S〕異性体である。

利用するならば、これらのキレート化剤は、一般に、本発明の洗剤組成物の約 0.1~約 10 重量%を占めるであろう。より好ましくは、利用するならば、キレート化剤は、このような組成物の約 0.1~約 3.0 重量%を占めるであろう。

#### 粘土汚れ除去／再付着防止剤

本発明の組成物は、場合によって、粘土汚れ除去性および再付着防止性を有する水溶性エトキシ化アミンも含有できる。これらの化合物を含有する粒状洗剤組成物は、典型的には、水溶性エトキシ化アミン約 0.01~約 10.0 重量%を含有する。液体洗剤組成物は、典型的には、水溶性エトキシ化アミン約 0.01~約 5 重量%を含有する。

最も好ましい防汚剤／再付着防止剤は、エトキシ化テトラエチレンペンタミン

である。例示のエトキシ化アミンは、1986年7月1日発行のバンダーミールの米国特許第4, 597, 898号明細書に更に記載されている。別の群の好ま

しい粘土汚れ除去／再付着防止剤は、1984年6月27日公開のオーおよびゴッセリンクの欧州特許出願第111, 965号明細書に開示の陽イオン化合物である。使用できる他の粘土汚れ除去／再付着防止剤としては、1984年6月27日公開のゴッセリンクの欧州特許出願第111, 984号明細書に開示のエトキシ化アミン重合体；1984年7月4日公開のゴッセリンクの欧州特許出願第112, 592号明細書に開示の双性重合体；および1985年10月22日発行のコナーの米国特許第4, 548, 744号明細書に開示のアミノキシドが挙げられる。技術上既知の他の粘土汚れ除去剤および／または再付着防止剤も、本組成物で利用できる。別の種類の好ましい再付着防止剤としては、カルボキシメチルセルロース（CMC）物質が挙げられる。これらの物質は、技術上周知である。

#### 高分子分散剤

高分子分散剤は、有利には、特にゼオライトおよび／または層状シリケートビルダーの存在下で、本組成物で約0.1～約7重量%の量で利用できる。技術上既知の他のものも使用できるが、好適な高分子分散剤としては、高分子ポリカルボキシレートおよびポリエチレングリコールが挙げられる。理論によって限定しようとはしないが、高分子分散剤は、他のビルダー（低分子量ポリカルボキシレートを含めて）と併用する時に結晶成長抑制、粒子汚れ放出ペプチゼーションおよび再付着防止により全洗浄性ビルダー性能を高めると考えられる。

高分子ポリカルボキシレート物質は、好適な不飽和単量体（好ましくは酸形）を重合または共重合することによって製造できる。好適な高分子ポリカルボキシレートを生成するために重合できる不飽和単量体酸としては、アクリル酸、マレイン酸（または無水マレイン酸）、フマル酸、イタコン酸、アコニット酸、メサコン酸、シトラコン酸およびメチレンマロン酸が挙げられる。ビニルメチルエーテル、スチレン、エチレンなどの、カルボキシレート基を含有しない単量体セグ

メントが本発明の高分子ポリカルボキシレートに存在することは、このようなセグメントが約 40 重量%超を構成しないならば好適である。

特に好適な高分子ポリカルボキシレートは、アクリル酸から誘導できる。ここで有用であるこのようなアクリル酸をベースとする重合体は、重合されたアクリル酸の水溶性塩である。酸形のこのような重合体の平均分子量は、好ましくは約 2,000~10,000、より好ましくは約 4,000~7,000、最も好ましくは約 4,000~5,000 である。このようなアクリル酸重合体の水溶性塩としては、例えば、アルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩が挙げることができる。この種の可溶性重合体は、既知の物質である。この種のポリアクリレートを洗剤組成物で使用することは、例えば、1967年3月7日発行のディールの米国特許第3,308,067号明細書に開示されている。

アクリル酸/マレイン酸をベースとする共重合体も、分散剤/再付着防止剤の好ましい成分として使用してもよい。このような物質としては、アクリル酸とマレイン酸との共重合体の水溶性塩が挙げられる。酸形のこのような共重合体の平均分子量は、好ましくは約 2,000~100,000、より好ましくは約 5,000~75,000、最も好ましくは約 7,000~65,000 である。このような共重合体中のアクリレートセグメント対マレエートセグメントの比率は、一般に、約 30:1 から約 1:1、より好ましくは約 10:1 から 2:1 であろう。このようなアクリル酸/マレイン酸共重合体の水溶性塩としては、例えば、アルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩が挙げることができる。この種の可溶性アクリレート/マレエート共重合体は、1982年12月15日公開の欧州特許出願第66915号明細書並びに1986年9月3日公開のEP第193,360号明細書（アクリル酸ヒドロキシプロピルを含むこのような重合体も記載）に記載の既知の物質である。なお他の有用な分散剤としては、マレイン酸/アクリル酸/ビニルアルコール三元共重合体が挙げられる。こ

のような物質、例えば、アクリル酸/マレイン酸/ビニルアルコールの 45/45/10 三元共重合体も、EP 第 193,360 号明細書に開示されている。

配合できる別の高分子物質は、ポリエチレングリコール (PEG) である。PEG は、分散剤性能を示し並びに粘土汚れ除去剤／再付着防止剤として作用できる。これらの目的に典型的な分子量範囲は、約 500 ～ 約 100,000、好ましくは約 1,000 ～ 約 50,000、より好ましくは約 1,500 ～ 約 10,000 である。

ポリアスパルテートおよびポリグルタメート分散剤も、特にゼオライトビルダーと共に、使用してもよい。ポリアスパルテートなどの分散剤は、好ましくは、分子量 (平均) 約 10,000 を有する。

### 増白剤

技術上既知のいかなる光学増白剤または他の増白剤または白化剤も、本発明の洗剤組成物に典型的には約 0.05 ～ 約 1.2 重量% の量で配合できる。本発明で有用であることがある市販の光学増白剤は、亜群に分類でき、亜群としては、必ずしも限定しないが、スチルベン、ピラゾリン、クマリン、カルボン酸、メチンシアニン、ジベンゾチオフェン-5,5-ジオキシド、アゾール、5員環および6員環複素環式化合物の誘導体、および他の雑多な薬剤が挙げられる。このような増白剤の例は、「蛍光増白剤の生産および応用」、M. ザーラドニック、ニューヨークのジョン・ウィリー・エンド・サンズ発行 (1982) に開示されている。

本組成物で有用である光学増白剤の特定例は、ウィクソンに1988年12月13日に発行の米国特許第4,790,856号明細書に同定のものである。これらの増白剤としては、ペロナからのホルホワイト (PHORWHITE) 系列の増白剤が挙げられる。この文献に開示の他の増白剤としては、チバ・ガイギーから入手できるチノパール (Tinopal) UNPA、チノパールCBS およびチノパール5BM ;

イタリアに置かれたヒルトン・デービスから入手できるアルティック・ホワイト (Artic White) CC およびアルティック・ホワイト CWD ; 2- (4-スチリルフェニル) -2H-ナフトール [1,2-d] トリアゾール ; 4,4'-ビス- (1,2,3-トリアゾール-2-イル) -スチルベン ; 4,4'-ビス (スチ

リル) ビスフェニル; およびアミノクマリンが挙げられる。これらの増白剤の特定例としては、4-メチル-7-ジエチルアミノクマリン; 1, 2-ビス(ベンズイミダゾール-2-イル) エチレン; 1, 3-ジフェニルフラゾリン; 2, 5-ビス(ベンゾオキサゾール-2-イル) チオフェン; 2-スチリル-ナフト-[1, 2-d] オキサゾール; および2-(スチルベン-4-イル)-2H-ナフト[1, 2-d] トリアゾールが挙げられる。ハミルトンに1972年2月29日発行の米国特許第3, 646, 015号明細書も参照。陰イオン増白剤が、ここで好ましい。

### 抑泡剤

泡の形成を減少するか抑制するための化合物は、本発明の組成物に配合できる。抑泡は、米国特許第4, 489, 455号明細書および第4, 489, 574号明細書に記載のようないわゆる「高濃度クリーニング法」およびフロント装入欧州型洗濯機で特定の重要性を有することがある。

各種の物質は、抑泡剤として使用してもよく、且つ抑泡剤は、当業者に周知である。例えば、Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology、第3版、第7巻、第430頁～第447頁(ジョン・ウィリー・エンド・サンズ・インコーポレーテッド、1979) 参照。特定の興味がある1つのカテゴリーの抑泡剤は、モノカルボン脂肪酸およびそれらの可溶性塩を包含する。ウェイン・セント・ジョンに1960年9月27日発行の米国特許第2, 954, 347号明細書参照。抑泡剤として使用するモノカルボン脂肪酸およびそれらの塩は、典型的には、炭素数10～約24、好ましくは炭素数12～18のヒドロカルビル鎖を有

する。好適な塩としては、アルカリ金属塩、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、およびリチウム塩、およびアンモニウム塩およびアルカノールアンモニウム塩が挙げられる。

また、本発明の洗剤組成物は、非界面活性剤抑泡剤を含有してもよい。これらとしては、例えば、高分子量炭化水素、例えば、パラフィン、脂肪酸エステル(例えば、脂肪酸トリグリセリド)、一価アルコールの脂肪酸エステル、脂肪族C<sub>18</sub>～C<sub>40</sub> ケトン(例えば、ステアロン)などが挙げられる。他の抑泡剤としては

、N-アルキル化アミノトリアジン、例えば、炭素数1～24の第一級または第二級アミン2または3モルと塩化シアヌル酸との生成物として生成するトリアルキルメラミンからヘキサアルキルメラミンまで、またはジアルキルジアミンクロロトリアジンからテトラアルキルジアミンクロロトリアジンまで、プロピレンオキシド、およびモノステアリルホスフェート、例えば、モノステアリルアルコールリン酸エステルおよびモノステアリルジアルカリ金属（例えば、K、Na、およびLi）ホスフェートおよびリン酸エステルが挙げられる。パラフィン、ハロパラフィンなどの炭化水素は、液体形で利用できる。液体炭化水素は、室温および大気圧で液体であろうし且つ流動点約 $-40^{\circ}\text{C}$ ～約 $50^{\circ}\text{C}$ および最小沸点約 $110^{\circ}\text{C}$ 以上（大気圧）を有するであろう。また、ロウ状炭化水素、好ましくは融点約 $100^{\circ}\text{C}$ 以下を有するものを利用することが既知である。炭化水素は、洗剤組成物に好ましいカテゴリーの抑泡剤を構成する。炭化水素抑泡剤は、例えば、ガンドルフォ等に1981年5月5日発行の米国特許第4,265,779号明細書に記載されている。炭化水素としては、このように、炭素数約12～約70の脂肪族、脂環式、芳香族および複素環式飽和または不飽和炭化水素が挙げられる。この抑泡剤議論で使用する「パラフィン」なる用語は、真のパラフィンと環式炭化水素との混合物を包含しようとする。

別の好ましいカテゴリーの非界面活性剤抑泡剤は、シリコーン抑泡剤からなる。

このカテゴリーとしては、ポリジメチルシロキサンなどのポリオルガノシロキサン油、ポリオルガノシロキサン油または樹脂の分散液または乳濁液、およびポリオルガノシロキサンとシリカ粒子との組み合わせ（ポリオルガノシロキサンはシリカ上に化学吸着または融着する）の使用が挙げられる。シリコーン抑泡剤は、技術上周知であり、例えば、ガンドルフォ等に1981年5月5日発行の米国特許第4,265,779号明細書およびM. S. スターチによる1990年2月7日公開の欧州特許出願第89307851.9号明細書に開示されている。

他のシリコーン抑泡剤は、組成物および少量のポリジメチルシロキサン流体を水溶液に配合することによって水溶液を脱泡するための方法に関する米国特許第

3, 455, 839号明細書に開示されている。

シリコーンとシラン化シリカとの混合物は、例えば、独国特許出願DOS第2, 124, 526号明細書に記載されている。粒状洗剤組成物におけるシリコーン脱泡剤および制泡剤は、バルトロッタ等の米国特許第3, 933, 672号明細書および1987年3月24日発行のバギンスキー等の米国特許第4, 652, 392号明細書に開示されている。

ここで使用するための例示のシリコーンをベースとする抑泡剤は、本質上

(i) 25℃での粘度約20cs～約1,500csを有するポリジメチルシロキサン流体；

(ii) (i) 100重量部当たり約5～約50部の、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位対 $\text{SiO}_2$ 単位の比率約0.6:1から約1.2:1の $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_2$ 単位とからなるシロキサン樹脂；および

(iii) (i) 100重量部当たり約1～約20部の固体シリカゲルからなる抑泡量の制泡剤である。

ここで使用するのに好ましいシリコーン抑泡剤においては、連続相用溶媒は、或るポリエチレングリコールまたはポリエチレンーポリプロピレングリコール共

重合体またはそれらの混合物（好ましい）、またはポリプロピレングリコールからなる。一次シリコーン抑泡剤は、分枝／架橋であり、好ましくは線状ではない。

この点を更に説明するために、制御された泡を有する典型的な液体洗濯洗剤組成物は、場合によって、(1) (a) ポリオルガノシロキサンと (b) 樹脂状シロキサンまたはシリコーン樹脂生成シリコーン化合物と (c) 微粉碎充填剤物質と (d) シラノレートを生成するために混合物成分 (a)、(b) および (c) の反応を促進するための触媒との混合物である一次消泡剤の非水性乳濁液；(2) 少なくとも1種の非イオンシリコーン界面活性剤；および(3) 室温での水中溶解度約2重量%以上を有するポリエチレングリコールまたはポリエチレンーポリプロピレングリコールの共重合体（ポリプロピレングリコールを有していない）からなる前記シリコーン抑泡剤約0.001～約1重量%、好ましくは約0.

0.1～約0.7重量%、最も好ましくは約0.05～約0.5重量%を含むであろう。同様の量は、粒状組成物、ゲルなどで使用できる。1990年12月18日発行のスターチの米国特許第4,978,471号明細書、1991年1月8日発行のスターチの米国特許第4,983,316号明細書、1994年2月22日発行のヒューバー等の米国特許第5,288,431号明細書およびアイザワ等の米国特許第4,639,489号明細書および第4,749,740号明細書第1欄第46欄～第4欄第35行も参照。

本発明のシリコーン抑泡剤は、好ましくは、ポリエチレングリコールおよびポリエチレングリコール／ポリプロピレングリコールの共重合体（すべては平均分子量約1,000以下、好ましくは約100～800を有する）からなる。本発明のポリエチレングリコールおよびポリエチレン／ポリプロピレン共重合体は、室温での水中溶解度約2重量%以上、好ましくは約5重量%以上を有する。

本発明の好ましい溶媒は、平均分子量約1,000以下、より好ましくは約100～800、最も好ましくは200～400を有するポリエチレングリコー

ル、およびポリエチレングリコール／ポリプロピレングリコールの共重合体、好ましくはPPG200／PEG300である。ポリエチレングリコール対ポリエチレングリコール／ポリプロピレングリコールの共重合体の重量比約1：1から1：10、最も好ましくは1：3から1：6が、好ましい。

ここで使用する好ましいシリコーン抑泡剤は、ポリプロピレングリコール、特に分子量4,000のポリプロピレングリコールを含有しない。それらは、好ましくは、プルロニック（PLURONIC）L101などのエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのブロック共重合体も含有しない。

ここで有用な他の抑泡剤は、第二級アルコール（例えば、2-アルキルアルコール）およびこのようなアルコールとシリコーンなどのシリコーン油との混合物（米国特許第4,798,679号明細書、第4,075,118号明細書およびEP第150,872号明細書に開示）からなる。第二級アルコールとしては、C<sub>1</sub>～C<sub>16</sub>鎖を有するC<sub>6</sub>～C<sub>16</sub>アルキルアルコールが挙げられる。好ましいアルコールは、コンデアから商標イソフォル（ISOFOL）12で入手できる2-

ブチルオクタノールである。第二級アルコールの混合物は、エニケムから商標イサルケム (ISALCHEM) 1 2 3 で入手できる。混合抑泡剤は、典型的には、1 : 5 から 5 : 1 の重量比のアルコールとシリコーンとの混合物からなる。

自動洗濯機で使用するべき洗剤組成物の場合には、泡は、洗濯機をオーバーフローする程度には形成すべきではない。抑泡剤は、利用する時には、好ましくは、「抑泡量」で存在する。「抑泡量」とは、組成物の処方業者が自動洗濯機で使用するための低起泡性洗濯洗剤を生ずるように泡を十分に制御するであろうこの制泡剤の量を選択できることを意味する。

本組成物は、一般に、抑泡剤 0 % ~ 約 5 % を含むであろう。抑泡剤として利用する時には、モノカルボン脂肪酸およびそれらの塩は、典型的には、洗剤組成物の約 5 重量 % までの量で存在するであろう。好ましくは、脂肪モノカルボキシレ

ート抑泡剤約 0. 5 % ~ 約 3 % は、利用される。多量を使用してもよいが、シリコーン抑泡剤は、典型的には、洗剤組成物の約 2. 0 重量 % までの量で利用される。この上限は、主としてコストを最小限に保ち且つ有効に制泡するための少量の有効性に関する関心事のため性状で实际的である。好ましくは、シリコーン抑泡剤約 0. 0 1 % ~ 約 1 %、より好ましくは約 0. 2 5 % ~ 約 0. 5 % が、使用される。ここで使用するこれらの重量 % 値は、ポリオルガノシロキサンと併用してもよいシリカ、並びに利用してもよい補助物質を包含する。モノステアリルホスフェート抑泡剤は、一般に、組成物の約 0. 1 ~ 約 2 重量 % の量で利用される。多量を使用できるが、炭化水素抑泡剤は、典型的には、約 0. 0 1 % ~ 約 5. 0 % の量で利用される。アルコール抑泡剤は、典型的には、完成組成物の 0. 2 ~ 3 重量 % で使用される。

#### 布帛柔軟剤

各種のスルー・ザ・ウォッシュ (through-the-wash) 布帛柔軟剤、特に 1 9 7 7 年 1 2 月 1 3 日発行のストームおよびニルシュルの米国特許第 4, 0 6 2, 6 4 7 号明細書の微細なスメクタイト粘土、並びに技術上既知の他の柔軟剤粘土は、場合によって、典型的には、布帛クリーニングと同時に布帛柔軟化上の利益を与えるために本組成物で約 0. 5 ~ 約 1 0 重量 % の量で利用できる。粘土柔軟剤

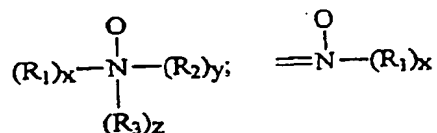
は、例えば、1983年3月1日発行のクリスプ等の米国特許第4,375,416号明細書および1981年9月22日発行のハリス等の米国特許第4,291,071号明細書に開示のようなアミンおよび陽イオン柔軟剤と併用できる。

染料移動抑制剤—本発明の組成物は、クリーニングプロセス時に1つの布帛から別のものへの染料の移動を抑制するのに有効な1種以上の物質も包含してもよい。一般に、このような染料移動抑制剤としては、ポリビニルピロリドン重合体、ポリアミンN-オキシド重合体、N-ビニルピロリドンとN-ビニルイミダゾール

ルとの共重合体、マンガフタロシアニン、ペルオキシダーゼ、およびそれらの混合物が挙げられる。使用するならば、これらの薬剤は、典型的には、組成物の約0.01～約10重量%、好ましくは約0.01～約5重量%、より好ましくは約0.05～約2重量%を占める。

より詳細には、ここで使用するのに好ましいポリアミンN-オキシド重合体は、下記の構造式  $R-A_x-P$  [式中、Pは重合性単位（それにN-O基が結合でき、またはN-O基が重合性単位の一部を構成でき、またはN-O基が両方の単位に結合できる）であり；Aは下記の構造  $-NC(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-N=$ の1つであり；xは0または1であり；Rは脂肪族、エトキシ化脂肪族、芳香族、複素環式または脂環式基またはそれらの組み合わせ（それにN-O基の窒素は結合でき、またはN-O基はこれらの基の一部である）である]を有する単位を含有する。好ましいポリアミンN-オキシドは、Rが複素環式基、例えば、ピリジン、ピロール、イミダゾール、ピロリジン、ペリジンおよびそれらの誘導体であるものである。

N-O基は、下記の一般構造



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は脂肪族、芳香族、複素環式または脂環式基またはそれ

らの組み合わせであり； $x$ 、 $y$  および  $z$  は 0 または 1 であり；N-O 基の窒素は結合するか前記基のいずれかの一部分を構成できる）

で表わされる。ポリアミンN-オキシドのアミノオキシド単位は、 $pK_a < 10$ 、好ましくは  $pK_a < 7$ 、より好ましくは  $pK_a < 6$  を有する。

生成するアミノオキシド重合体が水溶性であり且つ染料移動抑制性を有する限り、いかなる重合体主鎖も使用できる。好適な重合体主鎖の例は、ポリビニル、ポリアルキレン、ポリエステル、ポリエーテル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアクリレートおよびそれらの混合物である。これらの重合体としては、一方の単量体型がアミンN-オキシドであり且つ他方の単量体型がN-オキシドであるランダムまたはブロック共重合体が挙げられる。アミンN-オキシド重合体は、典型的には、アミン対アミンN-オキシドの比率 10 : 1 から 1 : 1, 000, 000 を有する。しかしながら、ポリアミノオキシド重合体に存在するアミノオキシド基の数は、適当な共重合により、または適当なN-酸化度により変化できる。ポリアミノオキシドは、ほとんどいかなる重合度でも得ることができる。典型的には、平均分子量は、500 ~ 1,000,000、より好ましくは 1,000 ~ 500,000、最も好ましくは 5,000 ~ 100,000 の範囲内である。この好ましい種類の物質は、「PVNO」と称することができる。

本発明の洗剤組成物で有用な最も好ましいポリアミンN-オキシドは、平均分子量約 50,000 およびアミン対アミンN-オキシドの比率約 1 : 4 を有するポリ（4-ビニルピリジン-N-オキシド）である。

N-ビニルピロリドンとN-ビニルイミダゾール重合体との共重合体（クラスとして「PVPVI」と称する）も、ここで使用するのに好ましい。好ましくは、PVPVIは、平均分子量範囲 5,000 ~ 1,000,000、より好ましくは 5,000 ~ 200,000、最も好ましくは 10,000 ~ 20,000 を有する〔平均分子量範囲はパース等のChemical Analysis, 第113巻, 「重合体特性化の現代的な方法」に記載のように光散乱によって測定する（その開示をここに参考文献として編入）〕。PVPVI共重合体は、典型的には、N-ビニルイミダゾール対N-ビニルピロリドンのモル比 1 : 1 から 0.2 : 1、より好

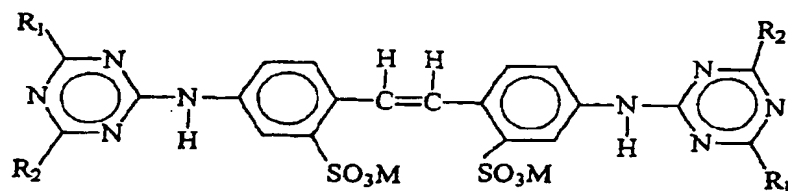
ま

しくは0.8:1から0.3:1、最も好ましくは0.6:1から0.4:1を有する。これらの共重合体は、線状または分枝のいずれかであることができる。

本発明の組成物は、平均分子量約5,000～約400,000、好ましくは約5,000～約200,000、より好ましくは約5,000～約50,000を有するポリビニルピロリドン（「PVP」）も、使用してもよい。PVPは、洗剤分野の当業者に既知である。例えば、EP-A第262,897号明細書およびEP-A第256,696号明細書にここに参考文献として編入）参照。PVPを含有する組成物は、平均分子量約500～約100,000、好ましくは約1,000～約10,000を有するポリエチレングリコール（「PEG」）も含有できる。好ましくは、洗浄液に送達されるPEG対PVPの比率（ppm基準で）は、約2:1から約50:1、より好ましくは約3:1から約10:1である。

本発明の洗剤組成物は、場合によって、染料移動抑制作用も与える或る種の親水性光学増白剤約0.005～5重量%も含有してもよい。使用するならば、本組成物は、好ましくは、このような光学増白剤約0.01～1重量%を含むであろう。

本発明で有用な親水性光学増白剤は、構造式



（式中、R<sub>1</sub>はアニリノ、N-2-ビス-ヒドロキシエチルおよびNH-2-ヒドロキシエチルから選ばれ；R<sub>2</sub>はN-2-ビス-ヒドロキシエチル、N-2-ヒドロキシエチル-N-メチルアミノ、モルホリノ、クロロおよびアミノから選

ばれ；Mはナトリウム、カリウムなどの塩形成陽イオンである）

を有するものである。

前記式中、 $R_1$ がアニリノであり、 $R_2$ がN-2-ビス-ヒドロキシエチルであり且つMがナトリウムなどの陽イオンである時には、増白剤は、4, 4'-ビス〔(4-アニリノ-6-(N-2-ビス-ヒドロキシエチル)-s-トリアジン-2-イル)アミノ〕-2, 2'-スチルベンジルスルホン酸および二ナトリウム塩である。この特定の増白剤種は、チバーガイギー・コーポレーションによって商品名チノパール(Tinopal)-UNPA-GXで市販されている。チノパール-UNPA-GXは、本発明の洗剤組成物で有用な好ましい親水性光学増白剤である。

前記式中、 $R_1$ がアニリノであり、 $R_2$ がN-2-ヒドロキシエチル-N-2-メチルアミノであり且つMがナトリウムなどの陽イオンである時には、増白剤は、4, 4'-ビス〔(4-アニリノ-6-(N-2-ヒドロキシエチル-N-メチルアミノ)-s-トリアジン-2-イル)アミノ〕-2, 2'-スチルベンジルスルホン酸二ナトリウム塩である。この特定の増白剤種は、チバーガイギー・コーポレーションによって商品名チノパール5BM-GXで市販されている。

前記式中、 $R_1$ がアニリノであり、 $R_2$ がモルホリノであり且つMがナトリウムなどの陽イオンである時には、増白剤は、4, 4'-ビス〔(4-アニリノ-6-モルホリノ-s-トリアジン-2-イル)アミノ〕-2, 2'-スチルベンジルスルホン酸のナトリウム塩である。この特定の増白剤種は、チバガイギー・コーポレーションによって商品名チノパールAMS-GXで市販されている。

本発明で使用するために選ばれる特定の光学増白剤種は、前記の所定の高分子染料移動抑制剤と併用する時に、特に有効な染料移動抑制性能上の利益を与える。このような所定の高分子物質(例えば、PVNOおよび/またはPVPI)とこのような所定の光学増白剤(例えば、チノパール-UNPA-GX、チノパ

ール5BM-GXおよび/またはチノパールAMS-GX)との組み合わせは、単独で使用する時にこれらの2種の洗剤組成物成分のいずれよりも、水性洗浄液中で有意に良い染料移動抑制を与える。理論によって限定せずに、このような増白剤は、洗浄液中で布帛に対して高い親和力を有するので、このように作動し、そ

れゆえこれらの布帛上に比較的迅速に付着すると考えられる。増白剤が洗浄液中で布帛上に付着する程度は、「消耗 (exhaustion) 係数」と呼ばれるパラメータによって規定できる。消耗係数は、一般に、(a) 布帛上に付着する増白剤物質対 (b) 洗浄液中の増白剤初濃度の比率としてである。比較的高い消耗係数を有する増白剤は、本発明の文脈で染料移動を抑制するのに最も好適である。

勿論、他の通常の光学増白剤型の化合物は、場合によって、真実の染料移動抑制効果よりむしろ、通常の布帛「増白」上の利益を与えるために本組成物で使用できることが認識されるであろう。このような使用法は、洗剤処方に通常であり且つ周知である。

綿防汚剤として有用な本発明の変性ポリアミンは、下記の方法によって適宜製造する。

### 実施例 1

#### テトラエチレンペンタミンとエピクロロヒドリンとの反応

磁気攪拌棒、冷却器、添加漏斗、温度計、および温度制御装置〔サーモオーウォッチ (Thermowatch)、 $I^2R$ 〕を備えた 250 ml の 3 口丸底フラスコにテトラエチレンペンタミン (25.0 g、0.132 モル) およびメタノール (60 g、1.87 モル) を加える。この溶液をアルゴン下に加熱して還流し、エピクロロヒドリン (24.9 g、0.269 モル) を添加漏斗に秤量して入れ、滴下する。エピクロロヒドリンの約半分を加えた後、溶液は曇って見え始める。添加を停止し、溶液を還流下に一晩中加熱する。 $^{13}C-NMR (D_2O)$  を取り、 $^{13}C-NMR (D_2O)$  は約 45 ppm でのエピクロロヒドリンピークの不在を示す。残りのエピクロロヒドリンを加え、溶液を還流下に一晩中加熱する。 $^{13}C-NMR (D_2O)$  は、再度、残りのエピクロロヒドリンピークを示さない。メタノールをクーゲルクーゲルロール装置 (アルドリッチ) 上で約 80℃ で除去して粘着性の黄色の固体 40.2 g を与える。物質は、ほとんどすべて水に溶けるが、放置時に少量のゼラチン状物質を分離する。サイズ排除クロマトグラフィーは、物質が広い分子量分布を有することを示す。エトキシ化前に、それを真空中で 130℃ で厳密に乾燥する。

### 実施例 2

## 2-ヒドロキシプロピル単位によって結合された6単位のヘキサエチレンヘプタミン主鎖の製造

過熱攪拌機、温度制御ユニット（サーモオーウォッチ、I<sup>2</sup>R）およびアルゴン入口管を備えた1000mlの丸底フラスコにヘキサエチレンヘプタミン（27.5 g、0.10モル）およびメタノール（500ml）を装入する。エピクロロヒドリン（77.1 g、0.083モル）を十分な攪拌下に滴下する。反応液を還流し、反応完了はオキシラン環炭素<sup>13</sup>C-NMR共鳴の完全な消失によって確認される。水酸化テトラブチルアンモニウム相間移動触媒数mgを加えた後、KOH（4.0 g、0.10モル）を40%水溶液として加える。増粘2相溶液を水（100ml）で希釈し、相を分離する。反応混合物をNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>上で乾燥させ、溶媒を回転蒸発によって除去し、カップリングしたヘプタミン主鎖を更なる精製★なしに使用する。更なる使用前に、それを真空下で130℃で厳密に乾燥する。★必要ならば、主鎖を構成するヘプタミンブロックの数は、存在する第一級アミンの数のNMR分析によって測定できる。

### 実施例 3

## 2-ヒドロキシプロピル結合テトラエチレンペンタミン主鎖のモノエトキシ化

エトキシ化は、温度測定および制御、圧力測定、真空および不活性ガスパージ

ング、試料採取のために且つ液体としてのエチレンオキシドの導入のために装備された2ガロンの攪拌ステンレス鋼オートクレーブ中で行う。エチレンオキシドの正味約20ポンドのシリンダー（ARC）は、シリンダーの重量変化が監視できるようにハカリ上に置かれたシリンダーを有するオートクレーブにポンプによって液体としてエチレンオキシドを送達するように設置する。

2-ヒドロキシプロピル結合テトラエチレンペンタミン主鎖（2-ヒドロキシプロピル単位と結合されたテトラエチレンペンタミン単位の混合物からなる）の部分1500 gをオートクレーブに加える。次いで、オートクレーブを密封し、空気を追放する（真空を-28インチHgに適用した後、窒素で250 psiaに加圧し、次いで、大気圧にガス抜きをすることによって）。真空を適用しながら、オートクレーブ内容物を130℃に加熱する。約1時間後、オートクレーブ

を約 105℃に冷却しながら、オートクレーブに窒素を約 250 p s i a まで装入する。次いで、オートクレーブ圧力、温度およびエチレンオキシド流量を正確に監視しながら、エチレンオキシドをオートクレーブに経時的に増分的に加える。エチレンオキシドポンプを止め、冷却を適用して反応発熱から生ずる温度上昇を制限する。全圧を反応中徐々に増大させるようにしながら、温度を 100～110℃に維持する。合計 1800 g のエチレンオキシドをオートクレーブに装入した後、温度を 110℃に上昇させ、オートクレーブを追加の 1 時間攪拌させる。この時点で、真空を適用して残留未反応エチレンオキシドを除去する。

次いで、反応混合物は、混合物を攪拌し且つ 130℃に加熱しながら、不活性ガス（アルゴンまたは窒素）約 100 立方フィートをガス分散フリットに且つ反応混合物に通過することによって脱臭する。2-ヒドロキシプロピル単位によって結合されたテトラエチレンペンタミン単位のこのモノエトキシ化混合物は、本発明に係る非綿防汚剤としてそのまま使用するのに好適であり、または更に変性してもよい。

#### 実施例 4

##### 2-ヒドロキシプロピル結合テトラエチレンペンタミン主鎖の一般的エトキシ化法

エトキシ化は、温度測定および制御、圧力測定、真空および不活性ガスパーキング、試料採取のために且つ液体としてのエチレンオキシドの導入のために装備された 2 ガロンの攪拌ステンレス鋼オートクレーブ中で行う。エチレンオキシドの正味約 20 ポンドのシリンダー（A R C）は、シリンダーの重量変化が監視できるようにハカリ上に置かれたシリンダーを有するオートクレーブにポンプによって液体としてエチレンオキシドを送達するように設置する。

2-ヒドロキシプロピル結合テトラエチレンペンタミン主鎖（2-プロピル単位によって結合された平均 5 個のテトラエチレンペンタミンブロックを有する 2-ヒドロキシプロピル単位と結合されたテトラエチレンペンタミン単位の混合物からなる）の部分 1170 g をオートクレーブに加える。次いで、オートクレーブを密封し、空気を追放する（真空を -28 インチ H g に適用した後、窒素で 2

50 p s i a に加圧し、次いで、大気圧にガス抜きをすることによって)。真空を適用しながら、オートクレーブ内容物を 130℃ に加熱する。約 1 時間後、オートクレーブを約 105℃ に冷却しながら、オートクレーブに窒素を約 250 p s i a まで装入する。次いで、オートクレーブ圧力、温度およびエチレンオキシド流量を正確に監視しながら、エチレンオキシドをオートクレーブに経時的に増分的に加える。エチレンオキシドポンプを止め、冷却を適用して反応発熱から生ずる温度上昇を制限する。全圧を反応中徐々に増大させるようにしながら、温度を 100～110℃ に維持する。合計 1800 g のエチレンオキシドをオートクレーブに装入した後、温度を 110℃ に上昇させ、オートクレーブを追加の 1 時間攪拌させる。この時点で、真空を適用して残留未反応エチレンオキシドを除去する。

次いで、反応混合物は、混合物を攪拌し且つ 130℃ に加熱しながら、不活性ガス（アルゴンまたは窒素）約 100 立方フィートをガス分散フリットに且つ反応混合物に通過することによって脱臭する。

次いで、窒素官能基とヒドロキシ官能基との合計数に基づいて 10% 触媒装入量を達成するのに十分なメタノール溶液中のナトリウムメトキシド（本実施例においては、 $-NH_2$  7 モルおよび  $-OH$  4 モルが平均して存在し、それゆえナトリウムメトキシド 3.1 モルを使用する）を導入しながらオートクレーブを約 50℃ に冷却する際に、真空を連続的に適用する。メトキシド溶液を真空下でオートクレーブに吸引し、次いで、オートクレーブ温度制御装置設定点を 130℃ に上昇させる。装置を使用して、攪拌機によって消費されたパワーを監視する。攪拌機パワーを温度および圧力と一緒に監視する。攪拌機パワーおよび温度値は、メタノールをオートクレーブから除去するにつれて徐々に上昇し且つ混合物の粘度は、増大し且つ約 1 時間で安定化し、メタノールの大部分が除去されたことを示す。混合物を真空下で追加の 30 分間更に加熱し攪拌する。

真空を解除し、窒素を 250 p s i a まで装入しながらオートクレーブを 105℃ に冷却し、次いで、周囲圧力にガス抜きをする。オートクレーブに窒素を 200 p s i a まで装入する。温度を 100～110℃ に維持し且つ反応発熱のた

めの温度増大を限定しながら、オートクレーブ圧力、温度およびエチレンオキシド流量を正確に監視しながら、エチレンオキシド（8360g）をオートクレーブに前記のように増分的に再度加える。－NH単位当たり6個の追加のエチレンオキシ単位および－OH当たり7個のエチレンオキシ単位を形成するために理論量のエチレンオキシドの添加を数時間かけて達成した後、温度を110℃に上昇させ、混合物を追加の1時間攪拌する。

次いで、反応混合物を窒素パージ容器に捕集し、結局加熱装置および攪拌装置を備えた221の3口丸底フラスコに移す。強アルカリ触媒は、pH試験紙によ

って中性になるまで、メタンスルホン酸を加えることによって中和する。次いで、反応混合物は、混合物を攪拌し且つ130℃に加熱しながら、不活性ガス（アルゴンまたは窒素）約100立方フィートをガス分散フリットに且つ反応混合物に通過することによって脱臭する。

最終反応生成物をわずかに冷却し、窒素でパージされたガラス容器に捕集する。

。

他の製造においては、生成物を排出する前に中和および脱臭を反応器中で達成する。この物質は、本発明の好適な綿防汚剤としてそのまま使用してもよく、または更に変性してもよい。

#### 実施例 5

##### 2-ヒドロキシプロピル結合ヘキサエチレンヘプタミン主鎖のエトキシ化

エトキシ化は、温度測定および制御、圧力測定、真空および不活性ガスパージング、試料採取のために且つ液体としてのエチレンオキシドの導入のために装備された2ガロンの攪拌ステンレス鋼オートクレーブ中で行う。エチレンオキシドの正味約20ポンドのシリンダー（ARC）は、シリンダーの重量変化が監視できるようにハカリ上に置かれたシリンダーを有するオートクレーブにポンプによって液体としてエチレンオキシドを送達するように設置する。

2-ヒドロキシプロピル結合ヘキサエチレンヘプタミン主鎖（1モル当たり43モルの窒素官能基および5個のヒドロキシ官能基に等しい5当量の2-ヒドロキシプロピル単位と結合されたヘキサエチレンヘプタミン6当量からなる）の部

分 2100 g をオートクレーブに加える。次いで、オートクレーブを密封し、空気を追放する（真空を -28 インチ Hg に適用した後、窒素で 250 p s i a に加圧し、次いで、大気圧にガス抜きをすることによって）。真空を適用しながら、オートクレーブ内容物を 130℃ に加熱する。約 1 時間後、オートクレーブを約 105℃ に冷却しながら、オートクレーブに窒素を約 250 p s i a まで装入する。次いで、オートクレーブ圧力、温度およびエチレンオキシド流量を正確

に監視しながら、エチレンオキシドをオートクレーブに経時的に増分的に加える。エチレンオキシドポンプを止め、冷却を適用して反応発熱から生ずる温度上昇を制限する。全圧を反応中徐々に増大させるようにしながら、温度を 100～110℃ に維持する。合計 1800 g のエチレンオキシドをオートクレーブに装入した後（P E I 窒素官能基当たり 1 モルのエチレンオキシドに大体等価）、温度を 110℃ に上昇させ、オートクレーブを追加の 1 時間攪拌させる。この時点で、真空を適用して残留未反応エチレンオキシドを除去する。

次いで、反応混合物は、混合物を攪拌し且つ 130℃ に加熱しながら、不活性ガス（アルゴンまたは窒素）約 100 立方フィートをガス分散フリットに且つ反応混合物に通過することによって脱臭する。

次いで、メタノール溶液中の 25% ナトリウムメトキシド 420 g（窒素官能基とヒドロキシ官能基との合計数に基づいて 10% 触媒装入量を達成するために 1.94 モル）を導入しながらオートクレーブを約 50℃ に冷却する際に、真空を連続的に適用する。メトキシド溶液を真空下でオートクレーブに吸引し、次いで、オートクレーブ温度制御装置設定点を 130℃ に上昇させる。装置を使用して、攪拌機によって消費されたパワーを監視する。攪拌機パワーを温度および圧力と一緒に監視する。攪拌機パワーおよび温度値は、メタノールをオートクレーブから除去するにつれて徐々に増大し且つ混合物の粘度は、上昇し且つ約 1 時間で安定化し、メタノールの大部分が除去されたことを示す。混合物を真空下で追加の 30 分間更に加熱し攪拌する。

真空を解除し、窒素を 250 p s i a まで装入しながらオートクレーブを 105℃ に冷却し、次いで、周囲圧力にガス抜きをする。オートクレーブに窒素を 2

0 0 p s i a まで装入する。温度を 1 0 0 ~ 1 1 0 °C に維持し且つ反応発熱による温度上昇を制限しながら、オートクレーブ圧力、温度およびエチレンオキシド流量を正確に監視しながら、エチレンオキシドをオートクレーブに前記のよ

うに増分的に再度加える。エチレンオキシド 5 1 0 0 g の添加〔置換可能な部位（4 3 個の窒素官能基および 5 個のヒドロキシ官能基）1 モル当たり合計約 7 モルのエチレンオキシドを生ずる〕を数時間かけて達成した後、温度を 1 1 0 °C に増大し、混合物を追加の 1 時間攪拌する。

次いで、反応混合物を窒素パージ容器に捕集し、結局加熱装置および攪拌装置を備えた 2 2 1 の 3 口丸底フラスコに移す。強アルカリ触媒は、メタンスルホン酸 1 6 7 g（1. 9 4 モル）を加えることによって中和する。次いで、反応混合物は、混合物を攪拌し且つ 1 3 0 °C に加熱しながら、不活性ガス（アルゴンまたは窒素）約 1 0 0 立方フィートをガス分散フリットに且つ反応混合物に通過することによって脱臭する。

最終反応生成物をわずかに冷却し、窒素でパージされたガラス容器に捕集する。

。

他の製造においては、中和および脱臭は、生成物を排出する前に反応器中で達成する。この物質は、本発明の好適な綿防汚剤としてそのまま使用してもよく、または更に変性してもよい。

#### 実施例 6

##### （テトラエチレンペンタミン）<sub>5</sub> - （2-ヒドロキシプロピル）<sub>4</sub> E<sub>7</sub> の第四級化

磁気攪拌棒を備えた 5 0 0 ml の三角フラスコに、平均 5 個のテトラエチレンペンタミンブロックを含むポリアミン〔各ブロックは 2-ヒドロキシプロピル単位によって結合され（実施例 1 におけるように製造）、各置換可能な主鎖部位

（2 7 個の -NH 部位 + 4 個の -OH 部位）は部位当たり平均 7 個のエチレンオキシ単位にエトキシ化され、エトキシ化物質は平均分子量 1 0, 7 6 7 を有する〕（1 0 8 g、0. 0 1 モル）およびアセトニトリル（1 2 0 g）を加える。この物質は、重合体 1 モル当たり平均 0. 2 5 モルの第四級化可能な窒素原子を含む。硫酸ジメチル（1 4. 1 g、0. 1 1 2 モル）を迅速に攪拌する溶液に一度

に加

え、次いで、栓をし、室温で一晩中攪拌する。アセトニトリルは、約60℃で回転蒸発した後、約80℃でクーゲルロール装置を使用して溶媒を更に取り除いて除去して、暗褐色の粘稠液体として所望の部分第四級化物質113gを与える。反応生成物の試料上で得られた $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) スペクトルは、硫酸ジメチルに対応する約58ppmで炭素共鳴の不在を示す。 $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) スペクトルは、非第四級化窒素に隣接するメチレンが約3.0ppmにシフトしたので、約2.5ppmでの共鳴の部分シフトを示す。このことは、窒素の約40%の所望の第四級化と一致する。

#### 実施例7

##### (テトラエチレンペンタミン) 5-(2-ヒドロキシプロピル) 4E7のアミノオキシドの生成

磁気攪拌棒を備えた500mlの三角フラスコに、平均5個のテトラエチレンペンタミンブロックを含むポリアミン〔各ブロックは2-ヒドロキシプロピル単位によって結合され(実施例1におけるように製造)、各置換可能な主鎖部位(27個の-NH部位+4個の-OH部位)は部位当たり平均7個のエチレンオキシド単位にエトキシ化され、エトキシ化物質は平均分子量10,767を有する〕(108g、0.01モル)を加える。この物質は、重合体1モル当たり平均0.25モルの第四級化可能な窒素原子を含む。この物質に過酸化水素(水中の30重量%溶液50g、0.45モル)を加え、フラスコに栓をし、初期発熱後、溶液を室温で一晩中攪拌する。反応混合物の試料上で得られた $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) スペクトルは、完全な転化を示す。非酸化窒素に隣接するメチレンプロトンに帰する共鳴は、約2.5ppmでの元の位置から約3.5ppmへシフトした。反応液にアルミナベレット上の0.5%Pd約5gを加え、溶液を室温で約3日間放置させる。溶液を試験し、指示薬試験紙によって過酸化物について陰性であることが見出される。得られたような物質を水中の51.1%活性溶液

として適宜貯蔵する。

## 実施例 8

第四級化（テトラエチレンペンタミン）<sub>5</sub> - （2-ヒドロキシプロピル）<sub>4</sub> E<sub>7</sub> の  
アミノオキシドの生成

磁気攪拌棒を備えた 500 ml の三角フラスコに、平均 5 個のテトラエチレンペンタミンブロックを含むポリアミン〔各ブロックは 2-ヒドロキシプロピル単位によって結合され（実施例 1 におけるように製造）、各置換可能な主鎖部位（27 個の -NH 部位 + 4 個の -OH 部位）は部位当たり平均 7 個のエチレンオキシ単位にエトキシ化され、エトキシ化物質は平均分子量 10,767 を有し、次いで、硫酸ジメチルで平均分子量約 10,927 に約 40% への第四級化によって更に変性する（実施例 6 におけるように）〕（87.4 g、0.008 モル）を加える。この物質に過酸化水素（水中の 30 重量% 溶液 48 g、0.42 モル）、および水（約 50 g）を加える。フラスコに栓をし、初期発熱後、溶液を室温で一晩中攪拌する。反応混合物から採取された試料上で得られた <sup>1</sup>H-NMR（D<sub>2</sub>O）スペクトルは、2.5 ~ 3.0 ppm の範囲内で前に観察されるメチレンピークに帰する共鳴の、約 3.7 ppm の化学シフトを有するメチレンを有する物質への完全な転化を示す。反応液にアルミナペレット上の 0.5% Pd 約 5 g を加え、溶液を室温で約 3 日間放置させる。溶液を試験し、指示薬試験紙によって過酸化物について陰性であることが見出される。第四級化された窒素約 40% およびアミノオキシドに酸化された窒素 60% を有する所望の物質が、得られ且つ水中の 44.9% 活性溶液として適宜貯蔵する。

実施例 9 および 10

下記のものは、本発明に係る高密度液体洗剤組成物を記載する。

重量%

成分	9	10
ポリヒドロキシココ脂肪酸アミド	3.65	3.50
C <sub>12</sub> ~C <sub>13</sub> アルコールエトキシレート E <sub>9</sub>	3.65	0.80
C <sub>12</sub> ~C <sub>15</sub> アルコール硫酸ナトリウム	6.03	2.50
C <sub>12</sub> ~C <sub>15</sub> アルコールエトキシレート E <sub>2.5</sub> 硫酸ナトリウム	9.29	15.10
C <sub>10</sub> アミドプロピルアミン	0	1.30
クエン酸	2.44	3.0
脂肪酸 (C <sub>12</sub> ~C <sub>14</sub> )	4.23	2.00
エタノール	3.00	2.81
モノエタノールアミン	1.50	0.75
プロパンジオール	8.00	7.50
ホウ酸	3.50	3.50
テトラエチレンペンタミン	0	1.18
トルエンスルホン酸ナトリウム	2.50	2.25
NaOH	2.08	2.43
微量成分★	1.60	1.30
防汚重合体★★	0.50	0.50
水	残部	残部

★ 微量成分は光学増白剤および酵素（プロテアーゼ、リパーゼ、セルラーゼ、およびアミラーゼ）を包含する。

★★ 実施例 5 に係る防汚重合体

また、本発明の組成物は、綿防汚重合体を単独または他の防汚重合体との組み合わせで利用して、この実施例に係る高密度粒状処方物を調製することによって調製する。

## 実施例 1 1 ~ 1 4

## 重量%

成分	1 1	1 2	1 3	1 4
C <sub>11</sub> ~C <sub>13</sub> アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム	13.3	13.7	10.4	11.1
C <sub>14</sub> ~C <sub>15</sub> アルコール硫酸ナトリウム	3.9	4	4.5	11.2
C <sub>14</sub> ~C <sub>15</sub> アルコールエトキシレート(0.5)硫酸ナトリウム	2.0	2.0	0.0	0.0
C <sub>14</sub> ~C <sub>15</sub> アルコールエトキシレート(6.5)ナトリウム	0.5	0.5	0.5	1.0
タロー脂肪酸	0.0	0.0	0.0	1.1
トリポリリン酸ナトリウム	0.0	41.0	0.0	0.0
ゼオライトA水和物(大きさ0.1~10 $\mu$ m)	26.3	0.0	21.3	28.0
炭酸ナトリウム	23.9	12.4	25.2	16.1
ポリアクリル酸ナトリウム(45%)	3.4	0.0	2.7	3.4
ケイ酸ナトリウム(NaO/SiO <sub>2</sub> 比1:6)(46%)	2.4	6.4	2.1	2.6
硫酸ナトリウム	10.5	10.9	8.2	15.0
過ホウ酸ナトリウム	1.0	1.0	5.0	0.0
ポリ(エチレングリコール)分子量約4000(50%)	1.7	0.4	1.0	1.1
クエン酸	0.0	0.0	3.0	0.0

p-ヒドロキシベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.0	0.0	5.9	0.0
のノニルエステル				
非綿防汚重合体★	0.0	0.0	0.5	0.5
実施例6の防汚重合体	0.5	0.5	0.5	0.5
水分	7.5	3.1	6.1	7.3

★ ここに開示の 1995 年 5 月 16 日発行のゴッセリンク、パン、ケレットおよびホルの米国特許第 5, 415, 807 号明細書に教示のような非綿防汚重合体

残部（100%とする）は、例えば、光学増白剤、香料、抑泡剤、汚れ分散剤、プロテアーゼ、リパーゼ、セルラーゼ、キレート化剤、染料移動抑制剤、追加の水、および  $\text{CaCO}_3$ 、タルク、シリケートなどを含めて充填剤などの微量成分を包含できる。

洗剤組成物の熱安定性／アルカリ安定性成分の水性クラッチャーミックスは調製し噴霧乾燥し、他の成分は示す量で表示された成分を含有するように混合する。本発明の防汚剤は、例えば、微粉碎し、洗剤組成物と共に 0.5 重量%の量で使用するのに十分な量で混合できる。

本発明の綿防汚剤は、通常の洗濯洗剤組成物、例えば、典型的には粒状洗剤または洗濯固形物で見出されるもので特に有用である。1965 年 4 月 13 日発行のオケンファスの米国特許第 3, 178, 370 号明細書は、洗濯洗剤固形物およびそれらの製法を記載している。1980 年 9 月 23 日発行のアンダーソンのフィリピン特許第 13, 778 号明細書は、合成洗剤洗濯固形物を記載している。各種の押出法による洗濯洗剤固形物の製法は、技術上周知である。

#### 実施例 15

<u>成分</u>	<u>重量%</u>
$\text{C}_{12}$ 直鎖アルキルベンゼンスルホネート	30
ホスフェート（トリポリリン酸ナトリウムとして）	7
炭酸ナトリウム	25
ピロリン酸ナトリウム	7
ココナツモノエタノールアミド	2
ゼオライト A（0.1～10 $\mu\text{m}$ ）	5
カルボキシセルロース	0.2
エチレンジアミンジスクシネートキレート化剤（EDDS）	0.4
ポリアクリレート（分子量 1400）	0.2

ノナノイルオキシベンゼンスルホネート	5
防汚剤★	0.5
非綿防汚剤★★	0.5
過炭酸ナトリウム★★★	5
増白剤、香料	0.2
プロテアーゼ	0.3
硫酸カルシウム	1
硫酸マグネシウム	1
水	4
充填剤★★★★	残部 (100とする)

★ 実施例 7 に係る防汚重合体

★★ ここに開示の 1990 年 11 月 6 日発行の J. J. シェイベルおよび E. P. ゴッセルリンクの米国特許第 4, 968, 451 号明細書に係る非綿防汚重合体

★★★ 平均粒径 400 ~ 1200  $\mu\text{m}$

★★★★ 炭酸カルシウム、タルク、粘土、シリケートなどの好都合な物質から選択できる。

洗剤固形物は、技術上常用されているような通常の石鹼または洗剤固形物製造装置中で加工する。防汚剤を微粉碎し、洗剤組成物と共に 0.5 重量%の量で使用するのに十分な量で混合する。

本発明の組成物は、実施例 16 および 17 に係る固形処方物を調製することによっても調製する。

#### 実施例 16 および 17

汚れた布帛を手洗いするのに好適な洗濯固形物は、標準押出法によって調製し且つ下記のものからなる。

重量%

<u>成分</u>	1 6	1 7
L A S	12	6
石鹼	44	29
トリポリリン酸ナトリウム	5	5
炭酸ナトリウム	4	6
光学増白剤	0.03	0
タルク	0	35.5
香料	0.45	0
硫酸ナトリウム	0.29	0
ベントナイト粘土	12.81	0
塩化ナトリウム	2	2
非綿防汚剤★	0.5	0.5
実施例 7 に係る防汚剤	0.5	

実施例 8 に係る防汚剤		0.5
他のもの★★	0.42	1.5
水	残部	残部

★ 前に開示の 1 9 8 7 年 1 0 月 2 7 日発行のゴッセリンクの米国特許第 4, 7 0 2, 8 5 7 号明細書に係る

★★ 炭酸カルシウム、タルク、粘土、シリケートなどの好都合な物質から選択できる。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: al Application No  
PCT/US 97/06917

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C 11 D 3/37.C 08 G 73/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC <sup>6</sup>		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C 11 D.C 08 G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB, A, 2 184 739 (SANDOZ) 01 July 1987 (01.07.87), claims 1-2.	1
A	--	2-7
A	EP, A, 0 233 010 (THE PROCTER & GAMBLE) 19 August 1987 (19.08.87), page 4, line 52 - page 8, line 29.	1-8
A	US, A, 4 891 160 (VANDER MEER) 02 January 1990 (02.01.90), column 5, lines 37-45; claim 1 (cited in the application).	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 07 August 1997		Date of mailing of the international search report 19. 09. 97
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5118 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016		Authorized officer SEIRAFI e.h.

Form PCT/ISA-210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No  
PCT/US 97/06917

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO, A, 95/32 272 (THE PROCTER & GAMBLE) 30 November 1995 (30.11.95), claims 1-6 (cited in the application). -----	1-8

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

---

フロントページの続き

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG), UA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU

(72) 発明者 サンジーフ、クリシュナダス、マノハー  
アメリカ合衆国オハイオ州、フェアフィールド、メドーローン、ウェイ、2014ビー